Über Guttapercha.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Heinrich Brunswig

aus Hamburg

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1929

Buchdruckerei Müller, Erlangen

1930

80:251

Referent: Universitätsprofessor Dr. R. Pummerer.
Dekan: Universitätsprofessor Dr. R. Reiger.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde in dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt unter Leitung des Herrn Professor Dr. R. Pummerer, dem ich auch hier für seine stete Unterstützung und Beratung meinen tiefstgefühlten Dank ausspreche.

Über Guttapercha.

Inhaltsverzeichnis.

A. Einleitung:

1. Kurzer Überblick über Gewinnung, Eigenschaften und Chemie der Guttapercha.
2. Anschauungen über den Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe speziell des Kautschuks.

B. Theoretischer Teil:

I. Die Reinigung des Guttapercha-Kohlenwasserstoffes.

II. Versuche zur Bestimmung der Molekulargröße des reinen Guttapercha-Kohlenwasserstoffes
   a) in Campher nach Rast,
   b) in Menthol.

III. Maßanalytische Bestimmung der Doppelbindungen im reinen Guttapercha-Kohlenwasserstoff
   a) mit Benzopersäure nach Prileshajew,
   b) mit Chlorjod nach Wijs.

IV. Darstellung und Molekulargewichts-Bestimmung des Nitrons der Guttapercha.
   a) Darstellung des Guttapercha-Nitrons.
   b) Die Molekulargröße des Guttapercha-Nitrons.

V. Schlußbetrachtung.

C. Experimenteller Teil:

I. Versuche zur Herstellung des reinen Guttapercha-Kohlenwasserstoffes
   a) aus „Guttapercha alba depurata in bacillis Merck“,
   b) aus Rohguttapercha verschiedener Herkunft durch Lösen in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform und Ausfällen mit Alkohol,
      1. ohne Zusätze,
      2. mit Zusatz von Basen.

II. Versuche zur kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmung von Rein-Guttapercha nach Rast
   a) in Campher,
   b) in Menthol.

III. Maßanalytische Bestimmung der Doppelbindungen im reinen Guttapercha-Kohlenwasserstoff.

a) Bestimmung der Sauerstoffzahl mit Benzopersäure.

1. Herstellung der Benzopersäurelösung.

2. Ausführung der Titrationen.

b) Bestimmung der Jodzahl mit Chlorjod.

IV. Darstellung des Guttapercha-Nitrons

a) bei 80° nach Bruni und Geiger,

b) bei Zimmertemperatur.

V. Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen des Nitrons der Guttapercha

a) in Benzol,

b) in Nitrobenzol.

Literatur-Verzeichnis

der zusammenfassenden Darstellungen über Guttapercha.

Obach, „Die Guttapercha“ (Steinkopf & Springer, Dresden 1899).

Clouth, „Kautschuk und Guttapercha“ (Voigt, Leipzig 1898).

Tschirch, „Die Harze und die Harzbehälter“ (Leipzig 1906).

Ditmar, „Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze“ (Wien und Leipzig 1909).

Tassilly, „Caoutchouc et Gutta-Percha“, Encyclopédie scientifique (Octave Doin et fils, Paris 1911).

v. Wiesner, „Die Rohstoffe des Pflanzenreiches“, Bd. I, 3. A. (Engelmann, Leipzig und Berlin 1914).

Harries, „Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten“ (Springer, Berlin 1919).

Ullmann, „Enzyklopädie der technischen Chemie“, Bd. VI. (Berlin und Wien 1919).

Czapek, „Biochemie der Pflanzen“, 2. A. Bd. III, S. 585—591 (Jena 1921).

Meyer-Jacobson, „Lehrbuch der organischen Chemie“, II. Bd., IV. Teil (W. de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1924); dort auch weitere Literatur!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549613_0017

Einleitung.

1. Kurzer Überblick über Gewinnung, Eigenschaften und Chemie der Guttapercha[1]).

Bereits Mitte des 17. Jahrhunderts gelangte die erste Guttaperchaprobe durch den englischen Reisenden Tradescant nach Europa, fand aber keine weitere Beachtung. Erst 1847 legte Werner von Siemens den Grundstein für die industrielle Verwertung dieses Stoffes, als er den hohen Isolierwiderstand der Guttapercha erkannte und zur Herstellung von Kabeln praktisch ausnutzte.

Die Guttapercha ist viel weniger verbreitet als der ihr verwandte natürliche Kautschuk und bisher nur in den Milchsäften einiger im Gebiete des malaiischen Archipels wildwachsender Bäume der Familie Sapotaceae — Palaquium- und Payena-Arten — gefunden worden.

Der Milchsaft wird nicht wie beim Kautschuk durch Anzapfen den lebenden Bäumen entnommen; die malaiischen Sammler fällen vielmehr die ganzen Guttaperchabäume und versehen die Rinde mit ringförmigen Einschnitten, die sich bald mit dem sehr rasch gerinnenden Milchsaft füllen, der dann abgekratzt, mit Wasser ausgekocht, durch Kneten von mechanischen Beimengungen befreit wird und so als Rohguttapercha in den Handel kommt.

Der zuerst entdeckte Guttapercha enthaltende Baum, Palaquium gutta, ist durch dieses gewaltsame Verfahren schon fast ausgestorben, und heute hat man Pflanzungen von Palaquium oblongiferum, aus dem jetzt hauptsächlich die Guttapercha gewonnen wird, angebaut, um der durch Raubbau drohenden Vernichtung entgegenzuwirken.

---

[1]) Zur näheren Orientierung sei auf das vorstehende Literaturverzeichnis verwiesen.

Ein Verfahren, das auch das Leben der Bäume schont, besteht darin, den Blättern uud Zweigen die Guttapercha durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, Toluol, Harzöl oder siedendem Petroläther zu entziehen.

Der Guttapercha außerordentlich ähnlich, wohl mit ihr identisch, ist die besonders zur Herstellung von Treibriemen verwandte Balata; verarbeitete Produkte sind fast nicht mehr zu unterscheiden. Sie wird gewonnen aus dem dünnflüßigeren durch Anzapfen des Stammes erhaltenen Milchsaft der Sapotaceae: Mimusops balata. Dieser „Kugelbaum" ist über die ganze Erde verbreitet und findet sich z. B. auf Jamaika, Trinidad, in Venezuela und besonders in Guyana. So kommt es, daß heute weit mehr Balata als Guttapercha gehandelt wird[1]).

Während der Kautschuk elastisch ist und seine Eigenschaften stetig mit der Temperatur ändert, ohne einen definierten Erweichungspunkt zu zeigen, ist die Guttapercha bei gewöhnlicher Temperatur hart, praktisch unelastisch und läßt sich leicht schneiden. Bei 50—60° C (durch Eintauchen in heißes Wasser) wird sie weich und plastisch, beim Erkalten wieder hart, ohne spröde zu werden wie manche Harze.

Die rötlich- bis gelbbraune oder graue Rohguttapercha besteht neben Schmutz und Holzpartikelchen hauptsächlich aus einem Gemisch eines Kohlenwasserstoffes mit Harzen. Gute Sorten enthalten ca. 75 % Kohlenwasserstoff, minderwertige unter 30 %. Die Harze sind teils schon in kaltem Alkohol löslich, „Fluavile", teils erst in siedendem „Albane". Trotz zahlreicher Untersuchungen[2]) ist ihre Zusammensetzung nicht völlig aufgeklärt. Es sind wahrscheinlich uneinheitliche Oxydationsprodukte des reinen Guttapercha-Kohlenwasserstoffes, der sich verhältnismäßig leicht von ihnen trennen läßt und die vom Kautschuk so abweichenden, physikalischen Eigenschaften in noch erhöhtem Maße besitzt. Die Harze

---

[1]) Den Firmen August Röhl & Nordmann, Rassmann & Co., Hamburg, sei auch an dieser Stelle für ihre bereitwillige Auskunft und Überlassung von Proben gedankt.

[2]) Tschirch; Tassilly; loc. cit.

spielen nur eine untergeordnete Rolle, indem sie lediglich den Erweichungspunkt um 8—10° C herabdrücken[1]).

Der reine Guttapercha-Kohlenwasserstoff zeigt nun trotz seiner erheblichen Unterschiede im physikalischen Verhalten weitgehende chemische Übereinstimmung mit dem Kautschuk. So zeigte schon 1860 C. G. Williams[2]), daß bei der Trockendestillation dieselben Produkte entstehen und bewies die Identität von Isopren aus Kautschuk und Guttapercha. Ramsay[3]) bestätigte diese Versuche und kam zu dem Ergebnis, daß der Guttapercha-Kohlenwasserstoff eine weiße, kristallinische Masse von der Formel $(C_{10}H_{16})x$ darstellt, die durch den Sauerstoff der Luft noch leichter als Kautschuk angegriffen wird und nach der ebullioskopischen wie kryoskopischen Methode keinerlei Siedepunktserhöhung bezw. Gefrierpunktserniedrigung ergibt. Weitaus die größte Klärung schafften aber die Arbeiten von Harries[4]), der nachwies, daß die Guttapercha sich mit Halogenwasserstoffen zu Dihydrohalogeniden, wie $(C_{10}H_{18}Cl_2)x$, vereinigt, die von den entsprechenden Kautschukderivaten kaum zu unterscheiden sind. Durch nitrose Gase erhielt er ein Umwandlungsprodukt von derselben Zusammensetzung wie das „Nitrosit c" aus Kautschuk, $C_{10}H_{15}O_7N_3$, das auch mit diesem im Zersetzungspunkt übereinstimmte. Bei der Ozonisierung wurden ein Diozonid $C_{10}H_{16}O_6$ und ein Di- oxozonid $C_{10}H_{16}O_8$ erhalten, die dieselbe Spaltungsgeschwindigkeit und gleiche Spaltprodukte — Lävulinaldehyd, Lävulinsäure und Lävulinaldehyd-peroxyd — wie die entsprechenden Kautschukderivate ergaben.

In chemischer Beziehung hat sich also bisher kein ins Gewicht fallender Unterschied zwischen Kautschuk und Guttapercha gezeigt. Bei beiden liegt ein Kohlenwasserstoff vom Isoprentypus vor, dessen Isoprengruppen je eine Doppelbindung enthalten und wahrscheinlich in 1,4-Stellung nach Thiele miteinander verknüpft sind.

---

[1]) H. Miedel, Zeitschrift „Kautschuk" 1927, 230.

[2]) Proc. Royal Soc. 10, 516 (1860).

[3]) Journ. Soc. Chem Ind. 31, 1367 (1902).

[4]) „Unters.", loc. cit.

2. Anschauungen über den Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe, speziell des Kautschuks.

Wodurch erklärt sich nun das abweichende physikalische Verhalten der beiden Stoffe? Da die Bindungsart der einzelnen Atome keine Unterschiede erkennen läßt, muß man annehmen, daß die Moleküle sich in ihrer Struktur sehr nahe stehen. Was versteht man aber hier unter Molekülen?

Kautschuk und Guttapercha sind typische lyophile Kolloide, deren Aufbauprinzip wie das der anderen hochmolekularen Naturstoffe noch nicht geklärt ist. Hier stehen sich heute drei prinzipiell verschiedene Anschauungen gegenüber.

K. H. Meyer nnd H. Mark[1]) lehnen den Begriff des Moleküls im klassischen Sinne bei den hochmolekularen Stoffen überhaupt ab. Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen kommen sie zu dem Schluß, daß diese Körper aus „Hauptvalenzketten" vieler Einzelbausteine bestehen (z. B. bei Cellulose Ketten von 30—50 Glucoseresten, bei Kautschuk ca. 75—150 Isoprenreste). Diese sind zum Kristallit oder zum Micell[2]) durch Kohäsions- oder Assoziationskräfte, die „Micellarkräfte" zusammengefügt (z. B. bei der Cellulose je 40—60 Ketten).

Staudinger[3]) stellt sich dagegen auf den Boden der alten Kékuléschen Strukturlehre und nimmt in den hochmolekularen Stoffen den „Eukolloiden", gewaltige „Makromoleküle" an, in denen die einzelnen Atome durch Hauptvalenzen, „Covalenzen", miteinander verbunden sind. Diese Makromoleküle sollen die primären Kolloidteilchen darstellen. Der Kautschuk[4]) besteht nach ihm aus einem Ge-

---

[1]) Z. ang. Ch. 34, 935 (1928);
B. 61; 593, 1932, 1936, 1939 (1928).

[2]) „Das Micell„ — nicht „die Micelle" im Sinne Nägelis,
Definition vgl. Zsigmondy; „Kolloidchemie", V. Aufl. I, 37, 169 (1925).

[3]) B. 59, 3019 (1926); Kautschuk, 1927, 237;
Z. ang. Ch. 42, S. 37 und 67 (1929).

[4]) Staudinger u. Bondy; A. 468, 1 (1929);
„ u. Mitarbeiter; B. 62, 241 u. 442 (1929).

misch polymerhomologer Polyprene mit dem Durchschnitts-Molekulargewicht 100000; also aus mindestens 1000 Isoprenresten, die durch normale Valenzen gebunden sind. In der Guttapercha nimmt er dagegen eine Kohlenstoffkette mit etwa 300—500 Isoprenresten an.

Während so Staudinger die kolloiden Eigenschaften dieser Stoffe auf Riesenmoleküle im klassischen Strukturssinne zurückführt, neigen heute viele Forscher[1]) zu der Ansicht, daß die „hochmolekularen" Stoffe aus an sich kleinen, strukturell definierten, durch Hauptvalenzen aufgebauten Molekülen bestehen. Diese „Grundkörper" oder „Stammmoleküle" sind zu den höheren Gebilden durch Nebenvalenzen (Molekularbindungen, van der Waals'sche Kräfte) „assoziiert"; diese „Assoziate" lassen sich nun durch geeignete Lösungsmittel auflösen, so daß der Körper monomolekular verteilt ist, aber nach Entfernen des Lösungsmittels wieder assoziiert. Je nach der Art und Konzentration des Lösungsmittels zeigen sich hier qualitative Unterschiede. So können Doppelmoleküle auftreten, oder der Körper wird nur kolloidal gelöst, d. h. die Verteilung geht nur bis zu kolloiden Dimensionen, den Micellen oder „Aggregaten"[2]). Hier geht die Strukturchemie in die Kolloidchemie über. Die Kräfte, die die einzelnen Moleküle zusammenhalten, unterscheiden sich prinzipiell nicht von den Gitterkräften der wahren Kristalle; schließlich ist jeder feste Körper in diesem Sinne „assoziiert" und die Micellen haben sich bei der röntgenographischen Untersuchung in den meisten Fällen als Kristallite erwiesen.

Auf dieser Arbeitshypothese eines assoziierbaren, nicht allzu großen Stammoleküls fußt auch die Anschauung

---

[1]) Karrer; Polymere Kohlehydrate (Leipzig 1925).
Hess; Chemie der Cellulose (Leipzig 1928); B. 61, 593 (1928).
Bergmann; B. 59, 2973 (1926).
Pummerer; Kautschuk, 1927, 233; B. 60, 2167 (1927) und B. 61,1592 (1928).
Hock u. Fromanti, Kautschuk, 1928, 188.

[2]) Die Begriffe Assoziation und Aggregation sind nicht scharf zu trennen; vielfach versteht man unter Aggregation erst die Entstehung übermolekularer kolloidchemischer oder kristalliner Ordnungen.

Pummerers[1]) über den Aufbau des Kautschuks. Durch Molekulargewichtsbestimmung in Campher und Menthol konnte er Teilchengrößen von ca. 16 Isoprenen wahrscheinlich machen. Dagegen ergaben Messungen des Kautschuk-Nitrons in Benzol und Nitrobenzol ein mittleres Molekulargewicht, das die Existenz eines Stammoleküls aus 8 Isoprenen (in dem Fall + 8 Nitrosobenzol) wahrscheinlich macht.

Staudinger[2]) hatte die Meinung ausgesprochen, daß der Kautschuk so große Moleküle besitzt, daß sie schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr labil sind und sich in Lösung zerspalten, wodurch radikalartige Bruchstücke mit dreiwertigen Kohlenstoffatomen am Ende der langen Ketten auftreten. Nach optischen Messungen[3]) ließ die Absorption einer Kautschuklösung im Ultraviolett keinerlei Absorptionsband eines Radikals mit dreiwertigem Kohlenstoff erkennen; ebenso verhielt sich die Guttapercha. Auch Jod wurde ohne Katalysator nicht spurenweise entfärbt, wie es von einem Radikal zu erwarten wäre. Wenn nun der Stammkohlenwasserstoff das 8- oder 16-fach Polymere des Isoprens darstellt, ist es völlig ausgeschlossen, daß eine offene Kette mit endständigem System zweier konjugierter Doppelbindungen vorliegt. Dieses müßte sich gleichfalls durch die Absorption im Ultraviolett, die das 1000-fache der Äthylenextinktion beträgt, verraten. Auch die Titration mit Chlorjod[4]) ergab keine „Überschußdoppelbindungen“[5]), die auf ein endständiges Isoprensystem schließen ließen.

Man darf also das Stammolekül als großes Ringgebilde im Sinne von Harries formulieren aus etwa 8·4 oder 16·4,

---

[1]) Pummerer; loc. cit.;
vgl. auch W. Gündel; Dissertation Erlangen 1928; veröffentlicht in den „Sitzungsberichten der phys.-med. Sozietät zu Erlangen; Bd. 60, 225-288 (1928).

[2]) Z. ang. Ch. 38, 809 (1925); 39, 1188 (1926);
s. a. Kautschuk 1927, 238.

[3]) G. Scheibe und R. Pummerer; B. 60, 2136 (1927).

[4]) R. Pummerer; Vortrag auf der diesjährigen Hauptversammlung des V. D. Ch.; s. Z. ang. Ch. 42, 601 (1929).

[5]) d. h. mehr als eine Doppelbindung pro Isoprengruppe.

also 32 oder 64 C- Atomen, was nach Ruzicka's Arbeiten über das Zibeton, wo 18 C-Atome im Ring vereinigt sind, durchaus im Bereich der Möglichkeit liegt. Auch eine andere Formel ist aber noch denkbar, nämlich eine lange Kette mit endständig geschlossenem Ring. Dieses Kautschukstammolekül assoziiert sich je nach dem Lösungsmittel mehr oder weniger bis zu den Kautschukmicellen, wie sie z. B. in Benzollösung vorliegen, in der Kautschuk ein Mol.-gewicht von über 50000 zeigt.

Wenn man sich so ein ungefähres Bild über die Struktur und den Aufbau des Kautschuks machen kann, so ist dies bei der Guttapercha heute im wesentlichen noch nicht der Fall. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es nun, die Methoden, die sich beim Kautschuk so erfolgreich erwiesen, auf die Guttapercha zu übertragen, um auch hier ein entsprechendes Bild von dem Aufbau entwerfen zu können, das gleichzeitig zur Klärung der eingangs aufgeworfenen Frage, wodurch das abweichende physikalische Verhalten der beiden Stoffe bedingt wäre, beitragen könnte.

In erster Linie interessierten Molekulargewichts-Bestimmungen von Guttapercha in Campher und Menthol, um über die Größe des Stammoleküls Anhaltspunkte zu erhalten. Durch Darstellung des Nitrons und Molekulargewichtsbestimmungen desselben in Benzol bezw. Nitrobenzol waren diese Befunde zu erhärten. Daß keine Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff vorliegen konnten, war zwar schon durch die Absorption im Ultraviolett (s. o.) gezeigt worden; die Titrationen mit Chlorjod und Benzopersäure, durch die sich Überschußdoppelbindungen erkennen ließen, standen jedoch noch aus.

Theoretischer Teil.

I. Die Reindarstellung des Guttapercha-Kohlenwasserstoffes.

Zur Ausführung dieser Versuche war es zunächst notwendig, den Guttapercha-Kohlenwasserstoff absolut analysenrein darzustellen unter den mildesten Versuchsbedingungen, die auf die Struktur sicherlich ohne Einfluß sind.

Um von einem stets wieder leicht zu beschaffenden Material auszugehen, versuchte ich zunächst aus der „Guttapercha alba depurata in bacillis Merck" nach unveröffentlichten Versuchen von Herrn Dr. Pyl, Greifswald, den reinen Kohlenwasserstoff herzustellen. Das umständliche, langwierige Verfahren (Näheres s. im experimentellen Teil) wurde aber aufgegeben, da sich später eine viel einfachere Methode fand.

So erhielt Geiger[1]) durch Lösen von käuflicher Guttapercha in Tetrachlorkohlenstoff, Stehenlassen bis zur vollständigen Klärung und Eintropfen in bewegten Alkohol sofort analysenreine Substanz, Widmer[2]) erst nach zweimaligem Umfällen. Einschaltung von Kaltextraktionen mit Aceton, wie sie Harries und Tschirch (loc. cit.) vornahmen, erwiesen sich also als unnötig. Dieses Verfahren schien auch mir wegen der schonenden Behandlungsweise am zweckmäßigsten. Bei der Nacharbeitung ergaben sich aber zunächst Schwierigkeiten. Bei den meisten handelsüblichen Rohguttapercha-Sorten war selbst nach monatelangem Stehenlassen keine Klärung der Tetrachlorkohlenstofflösung zu erreichen; auch langwierige Filtrationen führten nicht gleich zum Ziel. Erst in einer von der Firma H. Rost & Co., Harburg (Elbe),

[1]) E. Geiger; Dissertation Zürich 1926, S. 57.

[2]) W. Widmer; „ „ „ S. 75.

bezogenen „Edelguttapercha“ fand sich ein vorzügliches Ausgangsmaterial, dessen CCl_4-Lösung nach 2—3 Tagen vollständig klar wurde und durch Eintropfen in Alkohol sofort analysenreine Substanz ergab. Die erzielten Ergebnisse hängen also einerseits vollkommen vom Ausgangsmaterial ab. Andererseits kommt hinzu, daß man bei allen Operationen unter völligem Luftabschluß in reiner, sauerstoffreier Kohlendioxyd-Atmosphäre arbeiten muß. Die dabei verwandte Bomben-Kohlensäure wurde durch folgende Absorptionsgefäße geleitet:

1. eine Waschflasche mit Schott'scher Glasfilterplatte, eine Lösung von Natriumhyposulfit, $Na_2S_2O_4$, in gesättigter Natriumbikarbonatlösung enthaltend, wodurch der ev. noch vorhandene Sauerstoff völlig entfernt wird;
2. Waschflasche mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung;
3. Absorptionsturm mit schwach essigsaurer Bleiazetatlösung und feuchten, mit Bleikarbonat bestrichenen Tonscherben um Spuren von H_2S, die aus dem technischen Hyposulfit stammen, zu beseitigen;
4. Chlorcalcium-Turm und Wattefilter.

Wie sauerstoffempfindlich die Reinguttapercha ist[1]), zeigte eine Analyse einer Probe, die 6 Monate in einem mit Kohlensäure aus der Bombe gefüllten $CaCl_2$-Exsikkator aus weißem Glase, aber noch verschlossen in einem Glaskölbchen mit Gummistopfen, aufbewahrt wurde. Es waren 2,15% Sauerstoff aufgenommen worden.

Wurde sie dagegen in braunen Fläschchen mit Gummistopfen unter gereinigter Kohlensäure, die noch in einem braunen CO_2-Exsikkator standen, aufgehoben, hielt sich die Guttapercha monatelang analysenrein. Die Analysenresultate ließen nichts zu wünschen übrig:

berechnet: C = 88,15%, H = 11,85%;

gefunden: C = 88,15; 88,03; 88,13; 88,20; 88,15; 88,01;
H = 11,86; 11,86; 12,02; 11,89; 11,85; 11,97.

[1]) vgl. dagegen auch Fußnote 1, Seite 21.

Für die späteren Versuche wurde die Reinguttapercha nochmals in CCl_4 gelöst und in Alkohol umgefällt.

Der so dargestellte Guttapercha-Kohlenwasserstoff stellt eine schneeweiße, feste, faserförmige, undurchsichtige Masse dar, die ungefähr bei 59—60° C durchscheinend wird und sintert. Sie gibt in Benzol, Chloroform und CCl_4 leicht Lösungen, die viel weniger viskos sind als entsprechend starke Kautschuklösungen. Eigentümlich ist das Verhalten gegen absoluten Äther. Bei Zimmertemperatur (22°) geht praktisch noch nichts in Lösung. Die kleinen Fasern zeigen keine Spur von Quellung. Erwärmt man dagegen bis zum Sieden, also um 13° auf 35°, so geht in wenigen Minuten alles in Lösung; beim Abkühlen auf Zimmertemperatur fällt die Guttapercha langsam in feinen, weißen Flocken wieder aus. Auch in niedrig siedendem Petroläther ist die Guttapercha löslich, allerdings in geringerem Maße, und fällt beim Erkalten wieder aus. Aus stark verdünnten Lösungen erhält man, wie schon Miedel berichtet (loc. cit.), nach eintägigem Stehen Aggregate von mikrokristallinen Nädelchen sichelförmiger Gestalt, zum Teil in Form von sphärischen Zweiecken.

Um auch aus weniger gutem Ausgangsmaterial bequem eine klare Lösung für die Ausfällung der Guttapercha herstellen zu können, wurde das inzwischen von Miedel[1]) veröffentlichte Verfahren in einer Reihe von Versuchen ausprobiert. Es besteht darin, daß man dem Lösungsmittel, am besten Chloroform, eine Spur einer organischen Base, etwa Piperidin, vorher zusetzt. Während die Lösung ohne den Zusatz wochenlang unverändert trübe bleibt, verursacht die Base in wenigen Stunden eine Ausflockung der unlöslichen Bestandteile, die sich nach ein bis zwei Tagen zu Boden setzen. Die Wirkung ist abhängig von der Menge angewandter Base, deren Optimum empirisch ermittelt werden muß. Außer mit Piperidin wurden Versuche mit Diäthylamin, Diphenylamin, Dimethylanilin, Campher und Phenol angesetzt. Nur Piperidin und Diäthylamin bewirkten Klärung.

---

[1]) H. Miedel; Kautschuk 1927, 230.

Als ebenso wirksam wurde schließlich das billigere Ammoniak aufgefunden, das sich auch leichter und schneller auswaschen ließ als Piperidin. Eine 5 %ige Lösung von Rohguttapercha in Chloroform, das bei Zimmertemperatur mit Ammoniakgas gesättigt war (14,3 Gewichts-% NH_3), hatte sich nach einem Tage vollständig geklärt.

Die Verwendung von Basen ist aber nur als Notbehelf zu betrachten, da man noch nicht genau überblicken kann, ob sie konstitutive Veränderungen des Kohlenwasserstoffes zur Folge hat. Am besten nimmt man geeignete Guttapercha als Ausgangsmaterial, die sich in CCl_4 von selber klärt.

II. Versuche zur Bestimmung der Molekulargröße des reinen Guttapercha-Kohlenwasserstoffes.

a) in Campher nach Rast.

Nachdem so ein einwandfreies Präparat des reinen Guttapercha-Kohlenwasserstoffes erhalten war, konnte an die Molekulargewichts-Bestimmungen in Campher nach Rast geschritten werden. Um eine wirklich richtige Lösung zu erzielen, war es auch hier wie beim Kautschuk[1]) zweckmäßig, die Guttapercha als dünnen Film durch Abdampfen einer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff an der Wandung des Röhrchens abzuscheiden, im Hochvakuum (1/1000 mm Hg) bei ca. 40° C jede Spur Lösungsmittel zu entfernen, eine entsprechende Menge Campher einzuwiegen und durch höchstens zwei Minuten langes Eintauchen in ein auf 185° C erhitztes Paraffinbad zu einer klaren Lösung durchzuschmelzen.

Die einzelnen Ablesungen des Mischschmelzpunktes an einem in $^1/_{10}$° geteilten Thermometer bei derselben Bestimmung schwankten höchstens um 0,4°; sodaß die hierdurch bedingte Fehlergrenze bei Konzentrationen von 10 % etwa 10 % beträgt. Wurde der Schmelzpunkt in demselben Röhrchen einige Male hintereinander abgelesen, so wurde

---

[1]) Pummerer, Nielsen u. Gündel; B. 60, 2169 (1927); s. a. H. Nielsen; Dissertation Erlangen 1926.

die Depression nach dem dritten Male allmählich größer, weil der Campher an die oberen kälteren Wandungen des Schmelzpunktröhrchens sublimierte. Daß bei der hohen Schmelztemperatur des Camphers flüchtige Zersetzungsprodukte nicht auftreten (diesen Einwand machte Staudinger[1]) beim Kautschuk), bewiesen folgende Versuche: Reinguttapercha wurde direkt mit Campher im Röhrchen 4 Minuten lang bei 185° zusammengeschmolzen. Der dabei in erheblichen Mengen hochsublimierte Campher zeigte wieder genau den Schmelzpunkt 177,6° des angewandten reinen Camphers. Irgendwelche Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukte hätten sich hierbei durch Depression verraten müssen.

Unter Variation der Konzentration von 5 bis 45% wurden bei 8 Bestimmungen Molekulargewichtswerte von 1130—1360 erhalten[2]). Dem daraus errechneten Mittelwert von 1220 entspricht der Wert 1225 für 18 Isoprene am besten. Wegen der Ungenauigkeit der Methode kann man sich natürlich nicht auf diesen Wert festlegen; auch scheint es fraglich, ob hier schon der kleinste Baustein der Guttapercha vorliegt, da Kautschuk bei größerer Verdünnung in Menthol nach genauen Messungen mit der Beckmannschen Methode kleinere Werte ergab als in Campher nach Rast.

b) in Menthol.

Als diese Versuche auf die Guttapercha übertragen werden sollten, ergab sich leider, daß die Löslichkeit von Guttapercha in Menthol zu gering ist. Eine 1%ige Lösung war auch nach mehrtägigem Verweilen in einem Wasserbad von 50—55° C durch ungelöste Teilchen getrübt. Diese Konzentration ist aber bei der Gefrierpunkts-Konstante von Menthol (12,4) mindestens erforderlich, um eindeutige Depressionen zu erhalten.

Ein anderes Lösungsmittel, das bei einer Temperatur kurz über seinem Gefrierpunkt noch Guttapercha in genügen-

[1]) Staudinger; B. 61, 2580 (1928).

[2]) Inzwischen hatte Miedel (loc. cit.) auch Molekulargewichtsbestimmungen von Guttapercha in Campher nach Rast ausgeführt, bei denen er Werte von 1200—1600, in einzelnen Fällen bis 2000, erhielt.

den Mengen löst, konnte nicht gefunden werden. Fenchon und Nitrobenzol erwiesen sich als ungeeignet.

Daß sich die Guttapercha hier ganz anders als der Kautschuk verhält, zeigte sich auch bei Versuchen, das Molekulargewicht in Menthol nach der Rastschen Methode zu bestimmen, die beim Kautschuk im Konzentrationsbereich 1 : 4 bis 1 : 7 Werte von 1500 2400 ergeben hatte (s. Nielsen loc. cit.)

Statt Depression wurde in drei Versuchen eine beträchtliche Erhöhung des Schmelzpunktes vom Menthol gefunden. Dieser betrug 43,0° C bei dem zweimal im Vakuum destillierten, reinsten Menthol der Fa. Schimmel & Co. Die Konzentration wurde von 1 : 4 bis 1 : 10 variiert.

So wurde z. B. die als Film abgeschiedene Reinguttapercha mit der zehnfachen Menge Menthol im zusammengeschmolzenen Röhrchen 24 Stunden lang bei 50—55° C geschmolzen und nach dem Abkühlen der Mischschmelzpunkt bestimmt. Die Masse begann bei 43°, dem Schmelzpunkt des reinen Menthols, zu sintern, zeigte bei 47° noch Skelettspuren und wurde bei 49,6° vollständig klar.

III. Maßanalyt. Bestimmung der Doppelbindungen im reinen Guttapercha-Kohlenwasserstoff.

Nachdem Harries (loc. cit.) die Di-Halogenide der Guttapercha mit ca. 92% Ausbeute erhalten hatte, war es schon ziemlich sicher gestellt, daß sie wie der Kautschuk pro Isoprengruppe eine Doppelbindung enthält. Um diese Schlußfolgerung noch zu erhärten, wurden nach einem von R. Pummerer gemeinsam mit F. Mann[1]) ausgearbeiteten Verfahren sowohl die Sauerstoffzahl nach Prileshajew mit Benzopersäure als auch die Jodzahl nach einer modifizierten Wijsschen Methode bestimmt.

a) mit Benzopersäure nach Prileshajew.

Nach Prileshajew[2]) lagert sich an eine C-C-Doppelbindung bei Behandlung mit Benzopersäure glatt ein Atom Sauerstoff an nach dem Schema:

---

[1]) Z. ang. Ch. 42, S. 79 (1929).

[2]) B. 42, 4811 (1909); C. 1911; I, 1279; II 1912, 2090.

$$>C=C< + C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH =$$
$$= >C-C< + C_6H_5 \cdot COOH$$
$$\quad\ \ \backslash\,/$$
$$\quad\ \ O$$

Die Benzopersäure wurde nach J. Levy & Lagrave[1]) hergestellt und erwies sich bei 0° als sehr haltbar. Der Titer ihrer Lösung in Chloroform, d. h. die wirksame Menge Sauerstoff, wurde jodometrisch bestimmt durch Zugabe von wässriger 10%iger Jodkaliumlösung im Überschuß mit Salzsäure und Titration des freigemachten Jods mit n/10-Thiosulfat. Nach 17 Tagen war der Titer für 5 ccm von 22,57 auf 19,29 ccm n/10-Thiosulfat zurückgegangen. Für diese Selbstzersetzung wurde bei den Versuchen eine entsprechende Korrektur angebracht.

Die Reaktion selbst wurde wie folgt ausgeführt: die in Chloroform gelöste Rein-Guttapercha wurde mit dem 1,5—2 fachen Überschuß Benzopersäurelösung ein bis mehrere Tage bei 0° im Dunkeln stehengelassen. Durch Rücktitration konnte dann die verbrauchte Menge Benzopersäure genau bestimmt werden. Die erhaltenen Werte wurden schließlich in Prozenten derjenigen Theorie berechnet, die auf eine (C_5H_8)-Gruppe eine Doppelbindung kommen läßt; dieser Wert ist die „Sauerstoffzahl".

Es wurden so folgende Sauerstoffzahlen gefunden:

95,11; 95,64; 95,47; (94,00;) 96,62; 96,09%

Unter Vernachlässigung des Wertes 94,00%, der von einem 17tägigem Versuch stammt, ergibt sich als Mittelwert für die Sauerstoffzahl: 95,8%. Die Abweichungen betragen nicht mehr als 0,8%. Wenn diese Zahl auch noch etwas hinter der theoretischen zurücksteht, so kann man doch mit Sicherheit daraus ersehen, daß keine Überschußdoppelbindungen in der Guttapercha vorhanden sind. Die Werte stimmen gut mit der Sauerstoffzahl von Sol-Kautschuk überein, die sich zu 94,6% ergeben hatte (s. Pummerer & Mann, loc. cit.).

---

[1]) Bull. (4) 37, 1597 (1925); C. 26; I, 1977.

b) mit Chlorjod nach Wijs.

Die Bestimmung der Jodzahl nach der Wijsschen Methode ist in der Fettchemie eines der gebräuchlichsten und zuverlässigsten Verfahren, um den Sättigungsgrad zu bestimmen. Pummerer und Mann (loc. cit.) arbeiteten diese Methode im Anschluß an Versuche von Fisher und Gray[1]) für Kautschuk aus.

Es wurde in Chloroformlösung mit ca. 1/5 bis 2/5 n-Chlorjodlösung unter Stickstoff gearbeitet und 24 Stunden bis 4 Tage im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde das unverbrauchte Chlorjod mit festem Jodkalium 5—10 Minuten lang umgesetzt und mit n/10-Thiosulfat zurücktitriert. Die dabei auftretende Säure wurde gleich anschließend mit n/10-Natronlauge und Phenolphtalein titriert. Als Jodzahl ist wieder der Jodverbrauch in Prozenten für das Verhältnis: $2\,J : 1\ (C_5H_8)$ bezeichnet.

Es ergaben sich so für die Jodzahl folgende Werte: 104,1; 103,9; 104,8 (4 Tage); 104,3 % und als Mittelwert von I, II und IV: 104,1 %.

Hiernach könnte man zunächst annehmen, daß „Überschußdoppelbindungen" vorhanden wären; man muß aber die auftretende Säure noch berücksichtigen.

Berechnet man die Jodzahlen nach dem Säureabzug so, daß auf 2 Moleküle Säure 1 Molekül Jod von der ursprünglichen, gesamten Jodzahl abgezogen wird, d. h. nimmt man an, daß die Säure durch Hydrolyse oder zur Hälfte durch Substitution, zur Hälfte durch Cyklisierung entstanden ist, so ergeben sich folgende Werte:

91,44; 91,49; (91,23); 91,47 %; Mittelwert: 91,47 %.

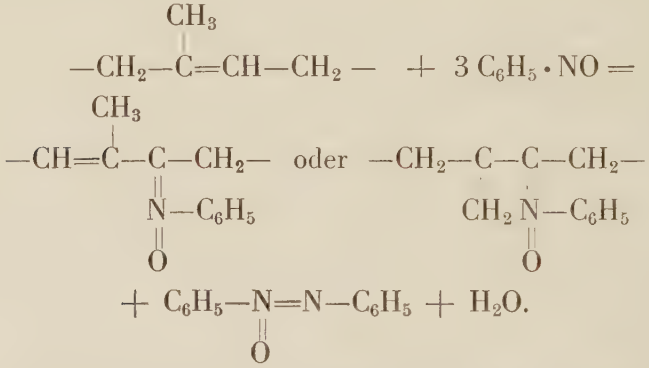
Die Entstehung der Säure ist noch nicht ganz aufgeklärt; ein Teil könnte auch erst während der Titration durch Hydrolyse gebildet werden. Mit der weiteren Bearbeitung dieser Frage ist Herr Dr. Franz Josef Mann zurzeit noch beschäftigt. Für den Abzug kommt nämlich höchstens diejenige Säuremenge in Frage, die sich schon in der trockenen Reaktionslösung nachweisen läßt. Hierfür ist erst nach Abschluß meiner Arbeit von F. Mann eine Bestimmungsmethode ausgearbeitet worden.

[1]) Ind. Eng. Chem. 18, 414 (1926).

IV. Darstellung und Molekulargewichtsbestimmung des Nitrons der Guttapercha.

a) Darstellung des Guttapercha-Nitrons.

Die älteren Untersuchungen über die Einwirkung von Nitrosobenzol auf Kautschuk von Angeli, Alessandri und Pegna[1]), sowie Alessandri[2]) und Bruni[3]) sind neuerdings von Bruni und Geiger[4]) wieder aufgenommen worden unter Ausdehnung auch auf andere aromatische Nitrosoverbindungen. Sie stellten fest, daß auf eine Isoprengruppe ein Molekül der Nitrosoverbindung in den Kautschuk eintritt und konnten die Ansicht Alessandri's, nach dem der Reaktionsverlauf mit Nitrosobenzol der gleiche sein sollte wie bei anderen ungesättigten Verbindungen, beweisen. Der Vorgang wird wie folgt formuliert:



Es ist also ein Nitrosobenzol mit C_5H_8 unter Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff zusammengetreten, die ein zweites Molekül Nitrosobenzol zu Phenylhydroxylamin reduzieren, das mit einem dritten Azoxybenzol gibt.

Die Konstitution der Verbindung, die als ein Nitron eines Isokautschuks aufgefaßt wird, ist durch ihre Eigenschaften bewiesen. Ihre Analyse ergibt die Formel $(C_{11}H_{11}NO)x$, sie addiert glatt ein Mol Brom, und der Nitrosobenzolrest

[1]) Atti R. Accad. Lincei (Roma); Rend. (5) 19, I 650 (1910);
[2]) do. (5) 24, I 62 (1915); C. 1915, I 1210;
[3]) do. (5) 30, I (1921); C. 1922, II 1259; C. 1910, II 302;
[4]) do. (5) V, 823 (1927); s. a. Kautschuk 1927, 350.

läßt sich durch Phenylhydrazin verdrängen. Azoxybenzol konnte aus der Mutterlauge isoliert werden.

R. Pummerer und W. Gündel[1]) konnten diese Angaben bestätigen und die Molekulargröße des Nitrons durch kryoskopische Bestimmungen in Benzol und Nitrobenzol feststellen. Sie fanden so Werte von 1200—1400. Für ein Kautschuk-Stammolekül aus 8 Isoprenen, das mit 8 Mol. Nitrosobenzol unter Austritt von 16 Atomen Wasserstoff reagiert hat, berechnet sich der Wert 1384, der mit dem gefundenen gut übereinstimmt.

Durch Feststellung der Molekulargröße des Guttapercha-Nitrons und Analogieschluß, wie beim Kautschuk, hoffte ich Anhaltspunkte für das Stammolekül der Guttapercha zu finden.

Bruni und Geiger (loc. cit.) hatten zwar schon das Nitron der Guttapercha und sein Dibromid dargestellt in genau derselben Weise wie beim Kautschuk. Danach gelingt die Reaktion zwischen Nitrosobenzol und Kautschuk oder Guttapercha leicht, wenn man die Benzollösungen beider Körper im molaren Verhältnis 3 : 1 mischt und 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, wobei die Farbe von grün über gelblich in rotbraun übergeht. Durch Eingießen nach dem Erkalten in Petroläther erhielten sie das gelbe, flockige Nitron in einer Ausbeute von 94—98 % der Theorie. Weitere Angaben, wie Analysen etc. fehlen.

Bei meinen Versuchen ergab sich, daß man bei allen Operationen Luftsauerstoff peinlichst ausschließen muß, um nicht anoxydierte Produkte zu erhalten. Es wurde daher immer unter gereinigter Kohlensäure gearbeitet.

Mit genau der theoretischen Menge Nitrosobenzol wurden bei 20 bzw. 30 Minuten langem Erhitzen nur Ausbeuten von 75 bzw. 78 % der Theorie erzielt. Erst bei Anwendung eines 10 %igen Überschußes an Nitrosobenzol und 30 Minuten langem Erwärmen konnten 92 % der Theorie gewonnen werden.

---

[1]) B. 61, 1591 (1928).

Das so dargestellte Nitron der Isoguttapercha gab genau auf die Formel $(C_{11}H_{11}NO)x$ stimmende Analysenwerte:

	C:	H:	N:	O:	
ber.:	76,26	6,40	8,09	9,25	%
gef.:	76,23	6,56	8,06	9,15	%
	76,33	6,67	7,98	9,02	%
	76,09	6,59	8,00	9,32	%.

Um auch die von der Theorie geforderte (verschobene) C=C-Doppelbindung exakt nachzuweisen, wurde eine Lösung des Nitrons in Nitrobenzol mit einer eingestellten Lösung von Brom in Nitrobenzol titriert, wobei der Endpunkt durch Tüpfeln mit Jodkalium und Stärke bestimmt wurde.

0,5199 g Nitron verbrauchten 0,4806 g Brom, das sind 100,1 % der Theorie.

Das Dibromid konnte aus der Lösung nach der Titration mit 95 % Ausbeute isoliert werden.

Stellt man das Nitron nach der von Pummerer und Gündel (loc. cit.) für Kautschuk gegebenen Vorschrift in möglichst konzentrierter Lösung mit einem geringen Überschuß von Nitrosobenzol bei Zimmertemperatur unter CO_2 oder N_2 und 1—2tägiger Reaktionsdauer dar, so setzt sich aus der Reaktionslösung ein sehr festhaftender, dunkelrotbrauner Niederschlag ab. Aus der davon abfiltrierten Lösung läßt sich durch Eingießen in Petroläther etc. das analysenreine Nitron nur noch mit einer Ausbeute von ca. 25 % gewinnen. Der unlösliche Niederschlag wurde daher nach dem Auswaschen mit Benzol und Trocknen am Hochvakuum gewogen; er machte genau 75 % aus, genau den restlichen Betrag der Theorie. Seine Zusammensetzung konnte nicht aufgeklärt werden. Bei der Verbrennung erwies er sich als uneinheitlich und stark oxydiert, obwohl unter CO_2 gearbeitet wurde. Vielleicht war aber der Schliffkolben, in dem die Reaktionslösung 9 Tage gestanden hatte, nicht ganz dicht.

Analysen:

	C:	H:	N:	O:	
ber.:	76,26	6,40	8,09	9,25	%
gef.:	57,34	4,21	7,52	30,93	%
	60,16	6,37	8,63	24,84	%.

Das analysenreine Nitron stellt ein gelblichweißes, amorphes Pulver dar. Anzeichen kristalliner Natur sind nicht zu erkennen. Es löst sich leicht in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht und vollständig in Benzol und Nitrobenzol; in Petroläther, Ligroin und Äther dagegen kaum. (Für die Molekulargewichts-Bestimmungen wurde es jeweils frisch aus einer Benzollösung unter CO_2, wie immer, umgefällt.) Es ist wie die Rein-Guttapercha außerordentlich oxydabel und wie diese aufzuheben[1]). Beim längeren Lagern konnte auch hier wie beim Kautschuk-Nitron ein allmähliches Zurückgehen der Löslichkeit beobachtet werden.

b) Die Molekulargröße des Guttapercha-Nitrons.

Mit dem so gewonnenen, analysenreinen Nitron der Guttapercha wurden kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol und Nitrobenzol vorgenommen. Es wurde in einem Beckmannschen Apparat mit elektromagnetischem Rührer unter Stickstoff in der üblichen Weise gearbeitet. Mit reinstem, mehrfach ausgefrorenen und über Natrium destillierten Benzol und unter Einhaltung von Unterkühlungen bis höchstens 0,100° konnte eine genügende Konstanz erzielt werden (höchstens Schwankungen von $^3—^5/_{1000}{}^0$), die einzelnen Werte veränderten sich auch nach mehrtägigem Stehen nicht sowohl bei der Benzol-Leereinstellung als auch bei den geprüften Lösungen. Selbst bei einem Versuch, der über drei Wochen gestanden hatte, war die Depression nur von 0,083° auf 0,108° gestiegen.

Bei einem Versuch, der unter gereinigter Kohlensäure ausgeführt wurde, zeigte sich, dass die Gasatmosphäre einen erheblichen Einfluß auf die Gefrierpunktseinstellung haben kann, je nach der Löslichkeit

[1]) Lange nach Abschluß dieser Arbeit, im Mai 1930, wurden nochmals von mir zwei Darstellungen des Guttapercha-nitrons aus demselben Handstück vorgenommen. Dabei zeigte sich, daß sowohl die erhaltene Rein-Guttapercha wie das Nitron mehrere Tage völlig luftbeständig waren. Nach den entgegengesetzten früheren Beobachtungen ist dies vorläufig unerklärlich. Bei diesen letzten Darstellungen war auch der erhaltene Stickstoffwert um 0,5 % und mehr zu niedrig, während die C,H-Werte auf die alte Formel stimmten.

und Temperatur. Hier konnte nur eine genügende Konstanz des Gefrierpunktes ($\pm$ 0,010°) erreicht werden, wenn man das Neueinleiten von CO_2 jeweils möglichst bei der gleichen Temperatur der Gefrierlösung ($\pm$ 0,2°) vornahm. Wie groß dieser Einfluß werden kann, ergab sich bei einem Versuch, bei dem fast das ganze Benzol ausgefroren war und in diesem Zustand neu CO_2 eingeleitet wurde. Der nach dem Auftauen bestimmte Gefrierpunkt lag 0,100° höher als zuvor! Beim Gefrieren des reinen Benzols wird vorher gelöstes CO_2 wahrscheinlich wieder frei und kann beim Neueinleiten entweichen. Die nach dem Auftauen erhaltene Lösung enthält dann natürlich viel weniger Kohlendioxyd, wodurch sich das plötzliche Ansteigen des Gefrierpunktes erklärt.

Die gefundenen Mittelwerte aus 16 Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen zeigt folgende Tabelle:

Konzentration %	$\triangle$t in $^1/_{1000}$°	Molekulargewicht	
0,370	18	1050	
0,512	26	1005	
0,765	36	1080	
0,896	43	1060	
1,022	56	930	
1,140	56	1035	Durchschnitt:
1,206	60	1020	1025
1,350	46	1500	
1,507	49	1570	
1,907	46	2060	
2,080	52	2040	
2,240	55	2080	
2,386	62	1965	
2,865	71	2060	
3,100	78	2025	
3,410	83	2100	2050

Bei Konzentrationen von 0,370% bis 1,206% ergab sich also ein Molekulargewicht von 1025 im Durchschnitt und bei Konzentrationen von 1,907% an bis zu 3,410% genau der doppelte Mittelwert von 2050. Für ein Stammmolekül der Guttapercha aus 6 Isoprenen, das mit 6 Molekülen Nitrosobenzol unter Austritt von 12 Atomen Wasser-

stoff reagiert hat, berechnet sich ein Wert von 1040, der mit dem ersten Wert bei geringen Konzentrationen hervorragend gut übereinstimmt. In den stärkeren Lösungen von 1,30 % an zeigt sich Assoziation zu einem Doppelmolekül. Über 2 % stimmen die Werte scharf auf dieses. In dem dazwischen liegenden Konzentrationsbereich ergaben sich Werte, die dazwischen lagen und ziemlich schwankten. Wegen der für die hier sehr kleinen Depressionsunterschiede verhältnismäßig hohen Fehlergrenze der Methode war es nicht möglich, den Gleichgewichtszustand streng zu erfassen oder die Kurve der Assoziation zu zeichnen. Das Doppelmolekül ist sehr beständig. Auch in den verdünnten Lösungen tritt es noch gleich nach dem Auflösen auf und zerfällt erst nach einiger Zeit, je nach der Temperatur und Konzentration, in das Einzelmolekül. Man muß daher bei diesen Bestimmungen genügende Zeit warten (bis zu 4 Stunden und mehr!), um die kleinen Werte zu erhalten; dann halten sie sich aber dauernd konstant (bei einem Versuch zeigten sich noch nach 5 Tagen dieselben Werte).

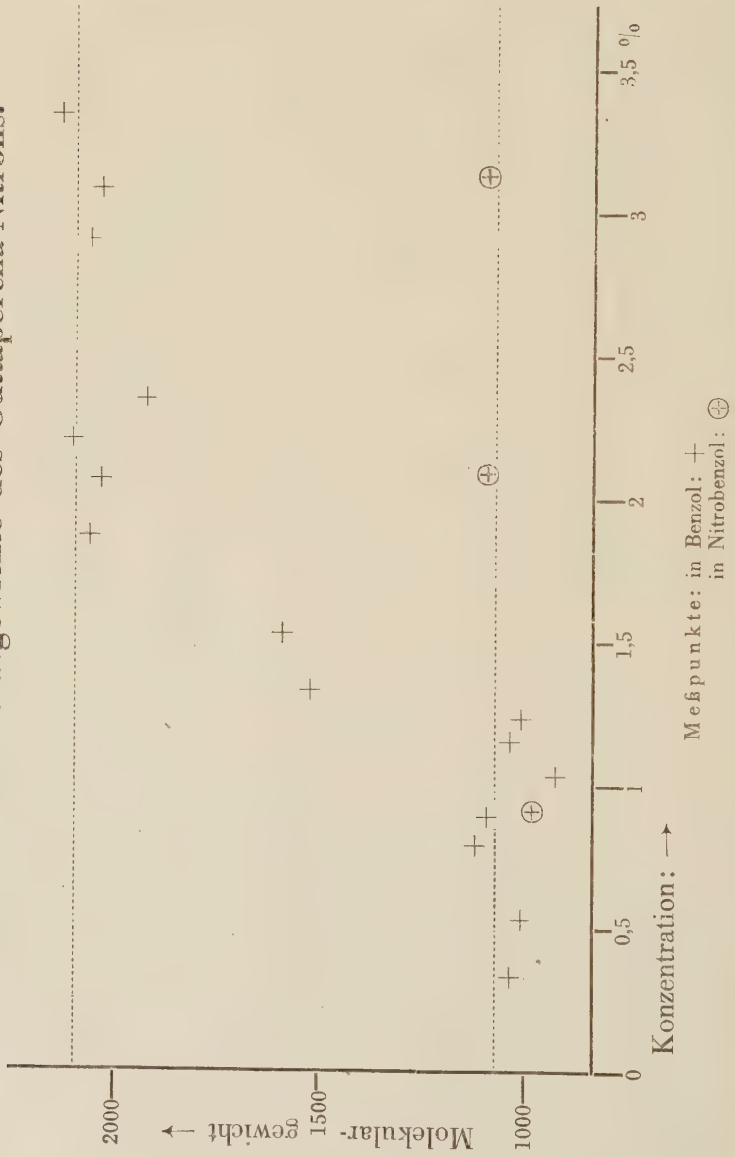
Analoge Bestimmungen in reinstem Nitrobenzol ergaben folgende Zahlenwerte:

Konzentration %	$\triangle$t in $^1/_{1000}{}^0$	Molekulargewicht
0,935	66	980
2,076	136	1060
3,150	207	1050

Das Nitrobenzol zeigt also noch stärker dessaggregierende Eigenschaften als Benzol, da noch bei einer Konzentration von 3,15 % das einfache Molekül auftritt. Die Werte kommen auch hier ganz nahe an den theoretischen von 6 Isoprenen + 6 Nitrosobenzol heran.

Hierdurch erklärt sich auch, daß Pummerer und Gündel (loc. cit.) beim Kautschuk-Nitron nur Werte für das Grundmolekül aus 8 Isoprenresten fanden. Ihr Wert in Benzol ist bei einer Konzentration von 1,11 % gemacht; in Nitrobenzol war die Stärke der Lösungen noch geringer.

Auf der folgenden Zeichnung sind die Meßpunkte graphisch aufgetragen. Von der Zeichnung der Dissoziationskurve des Doppelmoleküls wurde aus obigem Grunde Abstand genommen.



V. Schlußbetrachtung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit über die Guttapercha lassen sich in folgendem zusammenfassen:

1. Es wurde gezeigt, worauf die Schwierigkeiten bei der Reindarstellung des Guttapercha-Kohlenwasserstoffes beruhen und wie sie am einfachsten behoben werden können.
2. Molekulargewichts-Bestimmungen der Reinguttapercha in Campher nach Rast ergaben Werte, die 18 Isoprenbausteinen entsprachen.
3. Die Bestimmungen der Sauerstoffzahl und der Jodzahl ließen darauf schließen, daß keine Überschußdoppelbindungen in der Guttapercha vorhanden sind.
4. Molekulargewichts-Bestimmungen des Nitrons der Guttapercha in Benzol ergaben in verdünnter Lösung unter 1% Werte, die dem aus 6 Isoprenresten und 6 Nitrosobenzol berechneten genau entsprachen; in höheren Konzentrationen trat das Doppelmolekül auf. In Nitrobenzol konnte nur das einfache Molekül gefunden werden.

Was läßt sich nun aus diesen Ergebnissen über den Aufbau der Guttapercha aussagen?

Das Nitron der Guttapercha liefert einwandfreie Werte für das sechsfach Polymere als kleinsten Baustein des Nitrons. Da das Kautschuk-Nitron das achtfach Polymere ergab, muß man eine zahlenmäßige Verschiedenheit der Isoprenbausteine in Kautschuk und Guttapercha annehmen. Wenn das Stammmolekül der Guttapercha aus 6 Isoprengruppen bestünde, so wäre in Campher ein dreifach Polymeres vorhanden. Dies erscheint möglich, da Karrer und Widmer[1]) beobachtet haben, daß Perhydrolycopin in Campher und Bromoform (845) ebenfalls assoziiert ist. Dasselbe Perhydrolycopin gibt aber in Benzol das normale Molekulargewicht (536), während Guttapercha sich darin kolloidal ohne Depression löst. Wenn also die Gruppe aus sechs Isoprenen in der Guttapercha nicht als Stammolekül zu be-

[1]) Helvetica.

trachten ist, dann doch als eine irgendwie wiederkehrende räumliche Periode, die leicht als Bruchstück abgespalten wird und der beim Kautschuk eine andere Periode (von 8 Isoprenen) gegenübersteht. Vielleicht könnte man sich vorstellen, daß Stammoleküle aus 6 Isoprenen zu höheren Einheiten durch sekundäre Polymerisation[1]) reversibel zusammentreten, wodurch dann die größere Viskosität entsteht. Eine solche reversible Polymerisation durch Covalenzen wäre im Effekt (Bildung großer Teilchen) etwas Ähnliches wie die Aggregation durch van der Waals'sche Kräfte, wenn auch im Wesen davon verschieden.

Die oben erwähnte (S. 17) Eigentümlichkeit der Guttapercha, in der Gegend von 22° einen außerordentlich starken Sprung in der Ätherlöslichkeit zu zeigen, ist wahrscheinlich durch die Überwindung von van der Waals'schen oder Gitterkräften bedingt. Sie ist aber keine Spezialität der Guttapercha, sondern findet sich ganz ähnlich bei dem gesättigten Hentriakontan und beim Hentriakonten, wie Herbert Kranz im hiesigen Laboratorium gefunden hat. Nach den Lösungsverhältnissen könnte Guttapercha durchaus eine Molgröße von 6 Isoprenen besitzen, doch ist dann die Viskosität der Lösungen nur durch Aggregation zu erklären, eine Eigenschaft, die den oben genannten Kohlenwasserstoffen aus 31 Kohlenstoffatomen fehlt. Daß sie durch die fünf weiteren Doppelbindungen der C_{30}-Gruppe in der Guttapercha so außerordentlich vergrößert werden sollte, wäre sehr überraschend, wenn auch nicht ausgeschlossen.

Man muß sich dabei bewußt sein, daß dieses Bild vom Aufbau des Guttapercha-Kohlenwasserstoffes noch mehr oder weniger hypothetisch ist. Es ist aber sicher ein Versuch, die neugefundenen Tatsachen zu erklären. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, wie weit diese Vorstellungen richtig sind.

[1]) Als primäre Polymerisation wäre die durch Zusammentritt von Isoprenmolekülen erfolgende zu bezeichnen. Die sekundäre Polymerisation könnte man sich durch Zusmmentritt endständiger Isoprengruppen entstanden denken.

C. Experimenteller Teil.

I. Versuche zur Herstellung des reinen Guttapercha-Kohlenwasserstoffes

a) aus „Guttapercha alba depurata in bacillis Merck".

Um ein stets leicht zu beschaffendes Ausgangsmaterial zu verwenden, versuchte ich zunächst aus der „Guttapercha alba depurata in bacillis Merck" nach unveröffentlichten Versuchen von Dr. Pyl, Greifswald, den reinen Guttapercha-Kohlenwasserstoff herzustellen.

50 g der oberflächlich abgetrockneten Guttapercha wurden in kleine Stückchen geschnitten und 3 Tage mit 80 g Aceton bedeckt stehengelassen, abgegossen und diese Operation noch zweimal wiederholt. Durch einstündiges Schütteln auf der Maschine mit 500 g Chloroform wurde eine trübe, gelbliche Lösung erhalten, die über Nacht einen geringen weißen Niederschlag von Calciumsulfat abgesetzt hatte. Hiervon wurde vorsichtig abdekantiert, mit dem vierfachen Volumen Petroläther (73—86°) versetzt, CO_2 darübergeleitet und mit Collodium abgedichtet. Nach gut zwei Monaten wurde die noch ganz schwach getrübte Lösung von dem ausgefallenen Niederschlag abgehebert, unter schwach vermindertem Druck und Durchleiten von CO_2 auf den fünften Teil eingedampft und nach dem Abkühlen in das gleiche Volum 96%igen Alkohol langsam unter Schwenken in CO_2-Atmosphäre eingetropft, wobei die Guttapercha als lockere, weiße Masse ausfiel. Nach völligem Abdekantieren wurde in 1 Liter Benzol gelöst durch Erhitzen auf dem Wasserbad bis zum schwachen Sieden unter Durchleiten von CO_2 und während des Siedens langsam Aceton (ca. 800 ccm) bis zur eben bleibenden Trübung zugetropft und langsam im CO_2-Strom erkalten gelassen. Nach acht Tagen wurde

das Benzol-Acetongemisch von der fest an den Wandungen des Kolbens haftenden, teilweise kristallinisch ausgefallenen Guttapercha mit CO_2 abgehebert, dreimal mit (je 60 ccm) Aceton-Benzol (1:1) unter CO_2 ausgewaschen, wieder in 500 ccm Benzol gelöst und in derselben Weise mit Aceton ausgefällt, nach acht Tagen abgehebert und dreimal mit Aceton ausgewaschen. Nach Ablassen des Acetons mit CO_2 wurde die Guttapercha unter CO_2 aus dem Kolben geschabt und in einen Exsikkator mit CO_2-gesättigtem $CaCl_2$ unter CO_2 gestellt.

Drei Monate später wurde ein Teil der Guttapercha unter CO_2 fein gepulvert und fünf Stunden im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Lassaignesche Probe war negativ; die Verbrennung ergab:

0,1195 g Subst.: 0,3623 g CO_2; 0,1177 g H_2O;
0,1206 g „ : 0,3467 g „ ; 0,1115 g „ ;
gefunden: C = 82,71 %; H = 11,02 %; O = 6,27 %;
C = 78,36 %; H = 10,35 %; O = 11,02 %;
ber. $(C_5H_8)x$: C = 88,15 %; H = 11,85 %.

Die Substanz war also ungleichmäßig oxydiert. Wie später gezeigt wird, hält sich die reine Guttapercha nicht monatelang, wenn sie in einem Exsikkator aus weißem Glase selbst unter CO_2 aufgehoben wird. Pyl erhielt nach fünfmaligem Umkristallisieren theoretische Analysenwerte. Das Verfahren eignet sich also wohl dazu, reine Guttapercha darzustellen; es wurde aber, da später eine viel einfachere Methode gefunden wurde, der Umständlichkeit halber verlassen.

b) aus Roh-Guttapercha verschiedener Herkunft durch Lösen in Tetrachlorkohlenstoff und Ausfällen mit Alkohol

1. ohne Zusätze.

Nach Geiger[1]) und Widmer[2]) läßt sich die käufliche Guttapercha reinigen durch Lösen in Tetrachlorkohlenstoff, Stehenlassen bis zur vollständigen Klärung (ev. Filtration

[1]) E. Geiger, Dissertation, Zürich 1926, S. 57;
[2]) W. Widmer; „ „ „ S. 75.

durch Baumwolle und Filtrierpapier) und Eintropfen in Alkohol. Geiger erhielt hierbei sofort analysenreine Substanz, Widmer erst nach zweimaligem Umfällen. Bei meinen Versuchen zeigte sich, daß die erzielten Ergebnisse lediglich von dem Ausgangsmaterial abhängen.

Eine dunkelbraune Plattenguttapercha, zu 3% in CCl_4 gelöst, ergab nach einem Monat noch keine klare Lösung; mehrstündiges Zentrifugieren bei 2000 Touren war erfolglos, auch Filtrieren durch ein gewöhnliches Filter auf einer Nutsche unter schwachem Sog. Beim Eintropfen des schwach getrübten Filtrats in Alkohol fiel die Guttapercha als hellbrauner Kuchen aus, war also noch völlig unrein. Ebenso verhielt sich eine rötlichbraune „Guttapercha Hangkang". „Guttapercha alba depurata in bacillis Merck", dreimal mit Aceton extrahiert wie oben, und zu 3% in CCl_4 gelöst, gab nach einem Monat keine klare Lösung. Erst durch langwierige Filtrationen und weiteres zweimonatelanges Stehenlassen gelang es, eine klare, in dicker Schicht reingelbe Lösung zu erhalten, die unter CO_2 in Alkohol eingetropft eine milchigweiße Suspension ergab. Nach einigen Tagen hatte sich ein weißer Kuchen am Boden des Gefäßes abgesetzt. Die weitere Aufarbeitung unterblieb, da sich inzwischen in einer von der Firma H. Rost & Co., Harburg/Elbe, bezogenen „Edelguttapercha" ein vorzüglich geeignetes Ausgangsmaterial gefunden hatte.

Die Aufarbeitung geschah wie folgt:
die flaschenförmige, grauweiße Rohguttapercha wurde mit dem Messer in möglichst feine Stückchen geschnitten, von den braunroten, holzigen Bestandteilen befreit, 45 g in 1450 g käuflichen Tetrachlorkohlenstoff in einem Scheidetrichter gelöst und CO_2 darüber geleitet. Die vollständige Lösung erfolgt nach wenigen Stunden bei zeitweiligem sanften Umschwenken. Schütteln auf der Maschine erschwerte die Klärung sehr stark. Nach zwei bis drei Tagen hatte sich an der Oberfläche eine dunkelbraune Schmutzschicht abgesetzt; die übrige Lösung war wasserklar. Durch Eintropfenlassen in 1,5 Liter 96%igen Alkohol unter heftigem CO_2-Durchblasen fiel die reine Guttapercha als lockere,

faserförmige, schneeweiße Masse aus. Die zusammenhängende, baumwollartige Substanz wurde schnell herausgehoben, mit der Hand leicht ausgedrückt und fünfmal mit je 300 ccm Alkohol 15 Minuten lang unter heftigem CO_2-Durchleiten und Drücken mit einem Glasstab ausgewaschen. Der zusammengeballte Klumpen wurde dabei jeweils unter CO_2 wieder in möglichst kleine Partikelchen auseinander gezupft, die zuletzt noch feucht in einem kleinen Exsikkator direkt an die Hochvakuumpumpe angeschlossen wurden. Als der Druck nach ca. 5 Stunden auf mindestens $^1/_{1000}$ mm Hg gesunken war, wurde gereinigte Kohlensäure[1]) eingeleitet und in braune Fläschchen mit Gummistopfen unter CO_2 umgefüllt, die in einem braunen, gut schließenden Exsikkator aufgehoben wurden. Auf diese Art hielt sich die Guttapercha monatelang analysenrein, wie folgende Zahlen belegen:

sofort nach dem Ausfällen:

0,1169 g Subst.: 0,3777 g CO_2: 0,1239 g H_2O:
0,1244 g „ : 0,4014 g „ ; 0,1318 g „ ;
0,1702 g „ : 0,5498 g „ ; 0,1828 g „ ;
gefunden: C = 88,15 %; H = 11,86 %;
C = 88,03 %; H = 11,86 %;
C 88,13 %; H 12,02 %.

9 Monate später:

0,1261 g Subst.: 0,4077 g CO_2; 0,1340 g H_2O;
gefunden: C = 88,20 %; H = 11,89 %;
berechnet: C = 88,15 %; H = 11,85 %.

Für die späteren Versuche wurde die Guttapercha nochmals in CCl_4 gelöst und wie oben in Alkohol umgefällt.

Analysenzahlen nach dem Umfällen:

0,1309 g Subst.: 0,4223 g CO_2; 0,1400 g H_2O;
gefunden: C = 88,01 %; H = 11,97 %.

[1]) Bomben-Kohlensäure wurde durch folgende Absorptionsgefäße geleitet:
a) eine Waschflasche mit Schottscher Glasfilterplatte und 5 g $Na_2S_2O_4$ in 50 ccm gesättigter Natriumbikarbonatlösung;
b) Waschflasche mit gesättigter Natriumbikarbonatlösung;
c) Absorptionsturm mit schwach essigsaurer Bleiazetatlösung und feuchten Tonscherben mit Bleikarbonatbrei bestrichen;
d) Chlorcalcium-Turm und Wattefilter.

Die so dargestellte, analysenreine Guttapercha stellt eine schneeweiße, feste, faserförmige, undurchsichtige Masse dar, die im Schmelzpunktsröhrchen unter CO_2 eingeschmolzen, bei 59—60° C trüb durchsichtig zu werden beginnt. Dies ist der Erweichungspunkt der reinen Guttapercha.

Sie löst sich leicht in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff und ergibt hiermit Lösungen, die viel weniger viskos sind als entsprechende Kautschuklösungen. In absoluten Äther geht bei Zimmertemperatur (22°) praktisch noch nichts in Lösung. Die kleinen Fasern zeigen keine Spur von Quellung. Erwärmt man dagegen am Rückflußkühler unter CO_2 zum Sieden, also um 13° auf 35°, so geht in wenigen Minuten alles in Lösung. 2% wurden noch zu einer klaren. allerdings hochviskosen Flüssigkeit gelöst. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur fiel die Guttapercha langsam in feinen, weißen Flocken wieder aus. Sind die Lösungen stark verdünnt, so erhält man auch aus Petroläther,wie schon Miedel berichtet (loc. cit.), nach eintägigem Stehen Aggregate von mikrokristallinen Nädelchen sichelförmiger Gestalt, zum Teil in Form von sphärischen Zweiecken.

Es ist unerläßlich, die reine Guttapercha in braunem Glase unter gereinigter Kohlensäure aufzuheben. Eine Probe, die in einem Exsikkator aus weißem Glase mit CO_2-gesättigtem $CaCl_2$ unter getrockneter Kohlensäure aus der Bombe aufbewahrt wurde, verfärbte sich schon nach einigen Tagen schwach gelblich, wurde bröcklich und zeigte brenzlichen Geruch. Eine andere Probe, die anfangs fast theoretische Analysenwerte ergab, wurde 6 Monate in demselben Exsikkator, aber noch verschlossen in einem Glaskölbchen mit Gummistopfen, unter getrockneter Bomben-Kohlensäure aufgehoben und zeigte dann folgende Analysenwerte:

0,1127 g Subst.: 0,3557 g CO_2; 0,1183 g H_2O;

gefunden: C = 86,10 %; H = 11,75 %; O = 2,15 %;

sie war also schon schwach anoxydiert.

Versuche zur Herstellung der Rein-Guttapercha

b) aus Rohguttapercha verschiedener Herkunft durch Lösen in CCl_4 oder $CHCl_3$ und Ausfällen in Alkohol

2. mit Zusatz von Basen.

Um auch aus weniger geeignetem Ausgangsmaterial bequem eine klare Lösung für die Ausfällung der Guttapercha herstellen zu können, wurde das inzwischen von Miedel[1]) veröffentlichte Verfahren in einer Reihe von Versuchen ausprobiert. Es besteht darin, daß man dem Lösungsmittel, am besten Chloroform, eine Spur einer organischen Base, etwa Piperidin, vorher zusetzt. Während die Lösung ohne den Zusatz wochenlang unverändert trübe bleibt, verursacht die Base in wenigen Stunden eine Ausflockung der unlöslichen Bestandteile, die sich nach ein bis zwei Tagen zu Boden setzen. Die Wirkung ist abhängig von der Menge angewandter Base, deren Optimum empirisch ermittelt werden muß.

Als Ausgangsmaterial diente „Guttapercha Hangkang", eine rosa gefärbte, bröcklige Rohguttapercha mit braunen Holzteilchen durchsetzt. Sie wurde im Mörser möglichst fein zerrieben und durch ein Kupfernetz mit 0,6—0,8 mm starken Maschen gesiebt. In Reagenzgläsern wurde eine bestimmte Menge Piperidin gewogen, auf 20 g mit Chloroform aufgefüllt, die betreffende Menge Guttapercha zugegeben, verkorkt, kurz umgeschwenkt und stehen gelassen.

Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle:

Piperidinzusatz in % der angew. Guttapercha	Angewandte Menge Guttapercha in % der $CHCl_3$-Lösung			
	2 %	3 %	4 %	5 %
5		X		
10		IX		
20		VI	VII	VIII
30	II	III		V
40				IV
50				I

[1]) H. Miedel; Kautschuk 1927, 230.

Die römischen Zahlen bedeuten die Nummern der Versuche. Nach zwei Stunden begannen die Lösungen Nr. I bis VIII sich in der obersten Schicht zu klären und zwar Nr. 1 am stärksten bis Nr. VIII am schwächsten. Am folgenden Tag waren diese alle klar, oben schwammen einige Schmutzpartikelchen, am Boden hatte sich ein hellschokoladenbrauner Niederschlag abgesetzt, dessen Höhe in der angegebenen Folge anstieg. Nr. IX und X waren auch nach 4 Tagen noch vollständig trüb und zeigten keine Spur von Niederschlag.

Analoge Versuche wurden mit Diäthylamin, Diphenylamin, Dimethylanilin, Campher und Phenol angesetzt, wobei jeweils 50 % der angewandten Guttaperchamenge von 3 % demChloroform vorher zugegeben wurden(beimPhenol 100 %). Hiervon erwies sich nur das Diäthylamin als geeignet, das am nächsten Tag vollständige Klärung bewirkte. Die anderen Lösungen blieben auch nach wochenlangem Stehen noch trüb. Als ebenso wirksam wurde schließlich das billigere Ammoniak aufgefunden, das sich auch leichter und schneller auswaschen läßt als Piperidin.

Aus einer Bombe wurde mit Natronkalk getrocknetes Ammoniakgas in käufliches Chloroform bis zur Sättigung bei Raumtemperatur eingeleitet. 475 g Chloroform nahmen hierbei 68 g Ammoniak auf, was 14,3 % entspricht. In je 20 g wurden durch kurzes Umschwenken 0,2; 0,3; 0,6; und 1,0 g Rohguttapercha gelöst, entsprechend den Konzentrationen 1; 1,5; 3 und 5 %. Aus den 1 bis 3 %-igen Lösungen setzte sich zwar bald ein brauner Niederschlag ab, die darüberstehenden Lösungen blieben aber auch nach mehreren Tagen milchigweiß getrübt. Die 5 %-ige Lösung hatte sich dagegen schon am nächsten Tag vollständig geklärt und erwies sich somit als geeignet. Eine 2 %-ige Lösung in zu $^1/_3$ mit Ammoniak gesättigtem Chloroform klärte sich nicht.

II. Versuche zur kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmung von Rein-Guttapercha nach Rast

a) in Campher.

Das von H. Nielsen[1]) beschriebene Verfahren für Kautschuk wurde auf die Guttapercha übertragen.

Von einer unter gereinigter Kohlensäure in CCl_4 hergestellten Rein-Guttaperchalösung wurden jeweils einige Tropfen, entsprechend einigen mg Guttapercha, in peinlichst gesäuberte Glasröhrchen (60×8mm) gefüllt, die vorher gewogen waren. Unter sehr schwachem Sog wurde zunächst auf dem Wasserbad bei 40° die Hauptmenge des Lösungsmittels abgedampft, wobei sich die Guttapercha als hauchdünner Überzug an den Wandungen gleichmäßig absetzte, und dann mehrere Stunden, bis der Druck auf mindestens $^1/_{1000}$ mm Hg gesunken war, an die Hochvakuumpumpe geschlossen, gewogen und eine entsprechende Menge reinsten, umkristallisierten Camphers (Schmp. 177,6°, korr.) von der Fa. Schimmel & Co., Miltitz, eingewogen. Nun wurden die Röhrchen 1 bis 2 Minuten in ein auf 185° erhitztes Paraffinbad zu ein Drittel eingetaucht, ev. hochsublimierter Campher mit dem Mikrospatel zurückgeschabt und nochmals eine Minute kurz durchgeschmolzen. Auf einer Achatreibschale wurde der mit dem Mikrospatel herausgeschabte Schmelzkuchen gut durcheinander gerieben, in 6 bis 10 Schmelzpunktsröhrchen eingefüllt, zugeschmolzen und mit einem in $^1/_{10}$° eingeteilten Normalthermometer der Schmelzpunkt bestimmt bei einem Temperaturanstieg von 1° pro Minute. Es wurde jeweils beim Verschwinden der letzten Kriställchen abgelesen und aus den einzelnen Bestimmungen der Mittelwert genommen. Diese schwankten höchstens um 0,4°, sodaß die Fehlergrenze der Methode bei Konzentrationen von 10% ca. 10% betrug.

Wurde der Schmelzpunkt in demselben Röhrchen einige Male hintereinander nach jeweiligem Wiedererstarren-

[1]) Hilde Nielsen; Dissertation, Erlangen, 1926,
s. a. Nielsen, Pummerer und Gündel; B. 60, 2169 (1927).

lassen abgelesen, so sank er nach dem dritten Male allmählich tiefer: gleichzeitig konnte man deutlich wahrnehmen, daß allmählich mehr und mehr Campher an die oberen Wandungen des Schmelzpunktsröhrchens sublimierte, die Konzentration der Schmelze also höher wurde und die Depression folglich steigen mußte. Bei Versuch III wurden z. B. in einem Falle folgende Werte beobachtet: 171,0: 170,9; 171,0; 170,5; 169,9; 169,4; 168,8.

Die Versuchsergebnisse zeigt folgende Tabelle:

Versuchs-Nr.	g-Einwage Guttapercha	g-Einwage Campher	Guttapercha-Gehalt in %	Beobacht. Depression	Ber. Mol.-Gew.
I	0,0041	0,0088	46,6	14,0°	1330
II	0,0096	0,0414	23,2	8,0°	1160
III	0,0136	0,0603	22,5	6,6°	1360
IV	0,0095	0,0674	14,1	4,5°	1250
V	0,0152	0,1391	10,9	3,8°	1150
VI	0,0086	0,0860	10,0	3,5°	1140
VII	0,0037	0,0654	5,66	2,0°	1130
VIII	0,0038	0,0758	5,03	1,6°	1240

Aus den 8 Bestimmungen berechnet sich als Mittelwert für das Molekulargewicht der Guttapercha: 1220;
der theoretische Wert für $(C_5H_8)_{18}$ ist: 1225.

Bei Versuch III und V wurde die Rein-Guttapercha direkt ins Röhrchen eingewogen, niedergestampft, Campher zugewogen und, mit Stanniolkork verschlossen, bis 1 cm vom Rand je 4 Minuten in ein Bad von 185° getaucht. Hierbei sublimierten erhebliche Mengen Campher an das noch herausragende Ende des Röhrchens und an das Stanniol des Korkens, die nach dem Erkalten sorgfältig gesondert herausgeschabt und zurückgewogen wurden:

bei Versuch III 0,0145 g = 19,46 %;
„ „ V 0,0117 g = 7,76 %.

Der im Röhrchen hochsublimierte Campher zeigte bei mehreren Proben genau den Schmelzpunkt des angewandten

reinen Camphers, Schmp. 177,6°. Irgendwelche Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukte hätten sich hierbei durch Depression verraten müssen.

Versuche zur Molekulargewichts-Bestimmung von Rein-Guttapercha nach Rast

b) in Menthol.

H. Nielsen (loc. cit.) fand für Kautschuk auch in Menthol nach der Rast'schen Methode Molekulargewichte von 1500—2400 bei Konzentrationen von 1:4 bis 1:7. Diese Versuche wurden auf die Guttapercha übertragen, merkwürdigerweise ergaben sich aber beträchtliche Erhöhungen des Schmelzpunktes. Zu den Versuchen wurde reinstes, zweimal im Vakuum destilliertes Menthol (Schmp. 43,0°) der Fa. Schimmel & Co. Miltitz verwandt.

Versuch I:

0,0110 g Rein-Guttapercha wurden mit 0,0437 g Menthol (1:4) in mit Stanniolkork verschlossenen Röhrchen 15 Minuten im Wasserbad von 55—70° steigend zusammengeschmolzen. Nach dem Erkalten, wobei die Schmelze milchigweiß erstarrte, wurde diese mit dem Mikrospatel vollständig herausgeschabt, in einer Achatreibschale gut verrieben und hiervon der Schmelzpunkt bestimmt. Bei 49° trat noch keine Klärung ein.

Versuch II:

0,0102 g Rein-Guttapercha wurden mit 0,0959 g Menthol (1:9,6) im zugeschmolzenen Röhrchen 5 Tage lang in ein Wasserbad von 50—55° getaucht und nach dem Abkühlen wie oben der Mischschmelzpunkt bestimmt. Bei 43,0° begann die Masse zu sintern, bei 48° war sie bis auf Skelettspuren durchgeschmolzen, die bei 51,8° auch verschwanden.

Versuch III:

0,0282 g Rein-Guttapercha, als Film wie oben abgeschieden, wurden mit 0,2824 g Menthol (1:10) im zugeschmolzenen Röhrchen 24 Stunden lang bei 50—55° ge-

schmolzen und nach dem Abkühlen der Mischschmelzpunkt bestimmt. Die Masse wurde vorher noch im zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen bei 55° eine Minute lang durchgeschmolzen und wieder erstarren gelassen. Dann begann sie bei 43° zu sintern, zeigte bei 47° noch Skelettspuren und wurde bei 49,6° vollständig klar.

III. Maßanalytische Bestimmung der Doppelbindungen im reinen Guttapercha-Kohlenwasserstoff.

Nach einem von F. Mann[1]) für Kautschuk ausgearbeitetem Verfahren wurde sowohl die Sauerstoffzahl nach Prileshajew mit Benzopersäure als auch die Jodzahl nach einer modifizierten Wijs-schen Methode bestimmt.

a) Bestimmung der Sauerstoffzahl mit Benzopersäure.

1. Herstellung der Benzopersäurelösung.

Nach einem von J. Lévy und R. Lagrave[2]) mitgeteilten Verfahren wurden 20 g Benzoylperoxyd in 300 ccm mit Natrium getrocknetem Toluol gelöst, unter Turbinieren etwas mehr als die berechnete Menge 10%-ige Natriumäthylatlösung (4 g Na in 85 ccm abs. Alkohol gelöst) in einigen Minuten unter starker Kühlung (<-10°) zugetropft, dann 400 ccm Eiswasser zugegeben, nach völliger Lösung des Niederschlages die Toluolschicht abgegossen und die wässerige Schicht zur Entfernung des Benzoesäureesters mit Äther ausgeschüttelt. Nun wurde wieder unter Rühren und Kühlen etwas mehr als die berechnete Menge 10%-ige Schwefelsäure eingetropft, zweimal mit je 100 ccm gereinigtem Chloroform ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Chloroform wurde dreimal mit conc. Schwefelsäure, dreimal mit 10%-iger Natronlauge und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit dest. Wasser ausgewaschen, nach eintägigem Stehen über Chlorcalcium mehrere Stunden am Rückflußkühler mit $CaCl_2$ gekocht und davon abdestilliert.

[1]) F. Mann; Dissertation Erlangen 1929 (ungedruckt);
[2]) Bull. (4), 37, 1597-1600 (1925); C. 26 I, 1977.

Zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs wurden zu je 5 ccm der Lösung 10 %-ige Jodkaliumlösung im Überschuß und etwas Salzsäure zugegeben und das freigemachte Jod mit n/10-Thiosulfatlösung titriert.

Die dauernd bei 0° (in Eisstückchen gebettete) aufgehobene Benzopersäurelösung zeigte nur geringe Selbstzersetzung, was durch folgende Titrationen belegt wird:

5 ccm der Lösung verbrauchten nach:

1	3	11	12	13	15	17	Tagen
22,57	21,80	20,14	19,82	19,57	19,42	19.29	ccm

n/10-Thiosulfatlösung.

2. Ausführung der Titrationen.

In 500 ccm Schliffkolben wurden je ca. 0,1 g Rein-Guttapercha unter gereinigter Kohlensäure in 25 ccm gereinigtem Chloroform gelöst (durch Umschwenken trat in 10—15 Minuten klare Lösung ein), auf 0° abgekühlt, je 10 ccm Benzopersäurelösung einpipettiert und bei 0° einige Tage stehengelassen. Dann wurde 10 %-ige Jodkaliumlösung im Überschuß sowie etwas Salzsäure zugegeben und das freigemachte Jod mit n/10-Thiosulfatlösung titriert (c ccm). Durch Blindversuch wurde gleichzeitig der Titer für 5 ccm der Benzopersäurelösung am Anfang (a ccm) und Ende (b ccm) der Reaktion bestimmt, um die aus dem Überschuß (c ccm) der angewandten Benzopersäuremenge (2a ccm) während der Reaktionszeit freiwillig zerfallene Menge ($c \cdot \frac{a}{b}$ ccm) in Abzug bringen zu können.

Die eingewogene Menge Rein-Guttapercha (s g) verbrauchte dann: $2a - c \cdot \frac{a}{b}$ – x ccm n/10-Benzopersäurelösung oder $0{,}0008 \cdot x$ g Sauerstoff. Pro Mol (C_5H_8) berechnet sich ein Verbrauch von $0{,}0008 \cdot x \cdot \frac{68{,}089}{s}$ g Sauerstoff und, wenn man den Verbrauch in Prozenten des Verhältnisses von 1 Mol O zu 1 Mol C_5H_8 ausdrückt: $0{,}0008 \cdot x \cdot \frac{68{,}089 \cdot 100}{s \cdot 16}$ %.

Dieser Ausdruck ist als Sauerstoffzahl bezeichnet.

Die Ergebnisse der einzelnen Titrationen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Einwage s g:	Reaktionszeit Tage:	Titer ccm: a	b	c	Verbrauch an Sauerstoff: von s g:	pro Mol C_5H_8 g:	Sauerstoffzahl %
1	0,2045	4	14,99	14,59	17,33	0,0457	15,22	95,11
2	0,1043	3	22,57	21,80	15,30	0,0234	15,30	95,64
3	0,1037	11	22,57	20,14	14,33	0,0233	15,28	95,47
4	0,1040	17	22,57	19,29	14,04	0,0230	15,04	94,00
5a	0,1037	1	19,75	19,43	9,904	0,0235	15,46	96,62
5b		5	19,75	19,13	9,904	0,0234	15,37	96,09

Versuch 1 wurde mit 25 ccm Benzopersäurelösung angesetzt; bei Versuch 5 wurde der Titer c durch Titration von je 5 ccm herauspipettierter Reaktionslösung nach ein- und fünftägigem Stehen bestimmt.

Unter Vernachlässigung des Wertes von Versuch 4, der 17 Tage gestanden hatte, ergibt sich als Mittelwert für die Sauerstoffzahl **95,8 %**.

b) Bestimmung der Jodzahl mit Chlorjod.

Die Jodzahl-Bestimmung von Guttapercha wurde nach einem von F. Mann (loc. cit.) im Anschluß an Versuche von Fisher und Gray[1]) ausgearbeiteten Verfahren mit Chlorjod in Chloroformlösung ausgeführt.

In 500 ccm Schliffkolben wurden je ca. 0,2 g (s g) Rein-Guttapercha unter mit $CaCl_2$ getrocknetem Stickstoff in 10 ccm gereinigtem Chloroform (s. o.) gelöst, 25 ccm einer 0,354n-Chlorjodlösung einpipettiert und im Dunkeln 24 Stunden stehengelassen. Die Chlorjodlösung wurde durch Einleiten von Bomben-Chlor in eine Jodlösung in gereinigtem Chloroform bis zum gewünschten Titer (ca. $^1/_5$-$^2/_5$ n) hergestellt. Dann wurde das unverbrauchte Chlorjod mit ca. einem Gramm feingepulvertem, reinsten Jodkalium 5—10 Minuten

[1]) Ind. Eng. Chem 18, 414 (1926).

umgesetzt und mit n/10-Thiosulfat als Jod titriert. Erst gegen Ende der Titration wurde Stärkelösung zugesetzt und dest. Wasser zugegeben (c ccm). Anschließend daran wurde gleich die gebildete Säure mit n/10-Natronlauge und Phenolphtalein titrimetrisch bestimmt (d ccm). Ein Blindversuch mit 5 ccm der Chlorjodlösung ergab die für 5 ccm der angewandten Chlorjodlösung verbrauchten ccm (a ccm) n/10-Thiosulfatlösung und n/10-Natronlauge (b ccm).

s g Rein-Guttapercha verbrauchten also (5 a—c) ccm n/10-Chlorjodlösung oder $0{,}0127 \cdot (5a-c)$ g Jod. Pro Mol C_5H_8 berechnet sich ein Verbrauch von: $0{,}0127 \cdot (5a-c) \cdot \frac{68{,}089}{s}$ g Jod. Die Zahl: $(5a-c) \cdot \frac{0{,}68089}{2 \cdot s}$ % bezeichnet dann den Jodverbrauch in Prozenten für das Verhältnis $2J : 1C_5H_8$; sie ist „Jodzahl" benannt.

Die Jodzahlen nach dem Säureabzug sind in der Weise berechnet, daß auf 2 Moleküle Säure 1 Molekül Jod von der gesamten Jodzahl abgezogen wurde.

Da im Blindversuch nach der Thiosulfat-Titration (a ccm) schon etwas Säure auftritt (b ccm), müssen von dem Säurewert d ccm die bei der Titration aus dem unverbrauchten Chlorjod (c ccm) durch Hydrolyse entstandenen $c \cdot \frac{b}{a}$ ccm Säure abgezogen werden. Mit dieser Korrektur ergibt sich dann für die Jodzahl nach dem Säureabzug der Wert:

$$\left(5a-c - \left[d - \frac{c \cdot b}{a}\right]\right) \cdot \frac{0{,}68089}{2 \cdot s} \%.$$

Die Ergebnisse der einzelnen Titrationen zeigt folgende Tabelle:

Versuchs-Nr.:	I	II	III	IV
Einwage s g Gutta:	0,2060	0,2083	0,2018	0,2051
Reaktionszeit Stunden:	24	24	96	20
Titer a ccm n/10-Th.:	17,70	17,70	17,70	8,575[1])
„ b „ -NaOH:	0,30	0,30	0,30	0,175
„ c „ -Thios.:	25,50	24,94	26,37	31,45
„ d „ -NaOH:	8,10	8,00	8,50	8,40

[1]) Hier wurden statt 25 55 ccm ClJ-lösung angewandt.

Versuchs-Nr.:	I	II	III	IV
g Jodverbrauch:				
gesamt:	0,79960	0,80670	0,78855	0,79794
als HJ:	0,09735	0,09621	0,08116	0,09849
gesamt pro C_5H_8:	264,3	263,7	266,1	264,9
nach S.-Abzug „ :	232,1	232,2	231,6	232,2
Jodzahl gesamt %:	**104,1**	**103,9**	**104,8**	**104,3**
„ nach S.-Abzug %:	91,44	91,49	91,23	91,47

Als Mittelwert aus Versuch I, II und IV errechnet sich für die Jodzahl gesamt: **104,1** % und nach Säureabzug: **91,47** %.

IV. Darstellung des Nitrons der Guttapercha.

a) bei 80° C nach Bruni und Geiger.

Nach Bruni und Geiger[1]) gelingt die Reaktion zwischen Nitrosobenzol und Kautschuk oder Guttapercha leicht, wenn man die Benzollösungen der beiden Körper im molaren Verhältnis 3 : 1 mischt und 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, wobei die Farbe von grün über gelblich in rotbraun übergeht. Durch Eingießen nach dem Erkalten in Petroläther erhielten sie das gelbe, flockige Nitron in einer Ausbeute von 94—98 % der Theorie. Weitere Angaben fehlen.

Bei der Ausarbeitung der Methode erwies sich folgendes Verfahren als das zweckmäßigste:

0,70 g Rein-Guttapercha wurden in 80 ccm thiophenfreiem Benzol unter gereinigter Kohlensäure gelöst, dazu 3,5 g (10 % mehr als 3 Mol) reinstes, aus Alkohol umkristallisiertes Nitrosobenzol, in 40 ccm Benzol gelöst, gegeben, 30 Minuten unter Durchleiten von gereinigtem CO_2 auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei die grüne Farbe in rotbraun überging, und nach dem Erkalten in ca. 400 ccm Petroläther (Kp. < 40°) langsam unter Rühren filtriert. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde dekantiert, auf einer Glasfilternutsche abgesogen, 8× mit Petroläther nachgewaschen und in einem

[1]) Bruni und Geiger, A. R. L. (5), V, 823 (1927); s. a. Kautschuk 1927, 350.

mit CO_2 gefüllten Exsikkator direkt an die Hochvakuumpumpe einige Stunden angeschlossen, bis der Druck auf $^1/_{1000}$ mm Hg gesunken war. Alle Operationen wurden in gereinigter CO_2-Atmosphäre ausgeführt, wozu beim Filtrieren ein großer Glastrog verwandt wurde. Das so erhaltene Nitron wurde in einem braunen, mit gereinigter Kohlensäure gefüllten Exsikkator aufgehoben und für die Molekulargewichts-Bestimmungen jeweils frisch aus Benzollösung in derselben Weise umgefällt.

Es wurden so 1,60 g Nitron erhalten, was einer Ausbeute von 92,5 % entspricht. Bei zwei Versuchen mit genau der theoretischen Menge Nitrosobenzol (3,30 g) wurden nur 1,35 bzw. 1,30 g Nitron gewonnen, also Ausbeuten von 78 bzw. 75 % der Theorie.

Das so dargestellte Nitron gab genau auf die Formel $C_{11}H_{11}NO$ stimmende Analysenwerte:

C und H-Bestimmungen:

0,1537 g	Subst.:	0,4295 g	CO_2;	0,0901 g	H_2O:
0,1524 g	„ :	0,4264 g	„ ;	0,0908 g	„ ;
0,1247 g	„ :	0,3478 g	„ :	0,0734 g	„ :

gefunden:	C = 76,23 %;	H = 6,56 %:
	C = 76,33 %;	H = 6,67 %:
	C = 76,09 %:	H = 6,59 %:
berechnet:	C = 76,26 %;	H = 6,40 %.

N-Bestimmungen:

0,1200 g	Subst.:	8,60 ccm	N_2	bei	24°	und	744 mm;
0,1238 g	„ :	8,80 „	„	„	24°	„	742 „ ;
0,1138 g	„ :	7,94 „	„	„	17°	„	740 „ ;
0,1093 g	„ :	7,95 „	„	„	18°	„	738 „ :

(1 umgefällt)

		aus der Differenz:
gefunden:	N = 8,06 %;	O = 9,15 %:
	N = 7,98 %;	O = 9,02 %;
	N = 8,00 %;	O = 9,32 %;
	N = 7,96 %;	— — —
berechnet:	N = 8,09 %;	O = 9,25 %.

Daß das Nitron pro Mol $C_{11}H_{11}NO$ noch eine Doppelbindung enthält, bewies eine Bromierung in Nitrobenzol.

0,50 ccm (= 3,10 : 0,5 = 1,55 g) reines, trocknes Brom wurden mit einer Mikro-Meßpipette zu reinstem, frisch destillierten Nitrobenzol gegeben und auf 50 ccm aufgefüllt. 1 ccm dieser Lösung enthielt also 1,55 : 50 = 0,031 g Br. Dann wurden 0,5199 g Nitron (umgefällt) im 100 ccm Schliffkolben unter N_2 in 16,50 g Nitrobenzol gelöst und mit der Bromlösung wie folgt titriert: zunächst wurden 15,20 ccm Bromlösung aus der Bürette zugegeben (nicht ganz die theoretische Menge), einige Minuten umgeschwenkt und ein Tropfen zu einer 5 %-igen Jodkali-Stärkelösung im Reagenzglas gegeben; es erfolgte keine Blaufärbung. Erst nach Zugabe von weiteren 2 × 0,20 ccm Br-lösung trat bei der Tüpfelprobe ganz schwache Bläuung ein, die nach den nächsten 0,20 ccm Br-lösung sich vertiefte.

0,5199 g Nitron verbrauchten also 15,50 ccm 0,4806 g Br; ein Mol Nitron demnach: $\frac{0{,}4805 \cdot 173}{0{,}5199} = 160{,}0$ g Brom; das sind 100.1 % der Theorie (159,84 g Br). Diese sehr genaue Übereinstimmung mit der Theorie ist bei der etwas ungenauen Brommessung natürlich Zufall.

Bei der Titration hatte sich schon etwas Bromid als schwarzbrauner Niederschlag an den Kolbenwandungen abgesetzt; nach Zugabe von ca. 30 ccm Benzol fiel es fast vollständig aus, wurde auf einer Glasfilternutsche abfiltriert und der aus dem Filtrat durch Einfließenlassen in Petroläther noch erhaltene geringe Niederschlag ebenfalls auf der Nutsche abfiltriert, gut mit Petroläther nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Gewicht: 0,950 g, Ausbeute: 95 %.

b) bei Zimmertemperatur nach Gündel.

Da W. Gündel[1]) bei der Darstellung des Kautschuknitrons nach der Vorschrift von Bruni und Geiger keine analysenreine Produkte erhalten konnte, sondern erst bei

[1]) W. Gündel; Dissertation, Erlangen 1928,
s. a. R. Pummerer und W. Gündel; B. 61, 1591 (1928).

Zimmertemperatur und einem geringen Überschuß von Nitrosobenzol, wurde auch nach diesem Verfahren das Nitron der Guttapercha hergestellt.

Versuch 1:

0,75 g Rein-Guttapercha, unter CO_2 in 30 g Benzol gelöst, wurden mit einer Lösung von 4,05 g Nitrosobenzol in 7,5 ccm Benzol in einem 100 ccm Schliffkolben gemischt, durchgeschüttelt und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen (24°). Das anfänglich grüne Gemisch war rotbraun geworden, und es hatte sich in erheblicher Menge ein dunkelbrauner, klebriger Niederschlag abgesetzt. Hiervon wurde in Petroläther abfiltriert und das ausgefallene Nitron wie unter a) weiter verarbeitet. Die Ausbeute betrug 0,50 g = 26 %. Das Produkt wurde noch einmal umgefällt und analysiert:

0,1036 g Subst.: 0,2885 g CO_2; 0,0606 g H_2O;
0,1176 g „ : 8,43 ccm N_2 bei 22° und 744 mm

gefunden: C = 75,97 %; H 6,55 %; N 8,12 %; O 9,34 %;
berechnet: C 76,26 %; H 6,40 %; N 8,09 %; O 9,25 %.

Ein analoger Versuch, der ohne CO_2-Atmosphäre ausgeführt wurde, lieferte ein anoxydiertes Produkt:

5,036 mg Subst.: 13,615 mg CO_2; 2,835 mg H_2O;
0,1718 g „ : 11,80 ccm N_2 bei 24° und 744 mm;

gefunden: C = 73,75 %; H = 6,30 %; N = 7,73 %; O = 12,22 %.

Da die Ausbeute nur 26 % der Theorie betrug, interessierte die Zusammensetzung des aus dem Reaktionsgemisch ausgefallenen Niederschlages, der in reinem Benzol nahezu unlöslich war. Es wurde daher folgender Versuch angesetzt:

Versuch 2:

0,38 g Rein-Guttapercha, in 20 g Benzol gelöst, wurden mit einer Lösung von 2,0 g Nitrosobenzol in 4 ccm Benzol versetzt und 9 Tage im Schliffkolben dunkel stehen gelassen, alles unter gereinigter Kohlensäure. Dann wurde von dem sehr festhaftenden, dunkelrotbraunen Niederschlag in ca. 200 ccm Petroläther abfiltriert und fünfmal mit je 25 ccm Benzol nachgewaschen, wobei das Waschbenzol einmal

3 Stunden über dem Niederschlag stehen blieb und einmal nach 30 Minuten auf dem Wasserbad bis zum Sieden erhitzt wurde. Die Waschflüssigkeiten wurden ebenfalls in Petroläther filtriert, wobei noch einige Flocken ausfielen. Diese sowie der anfangs erhaltene Niederschlag wurden gemeinsam auf einer Nutsche abgesogen und wie unter a) weiter behandelt. Die Ausbeute betrug 0,22 g = 23 % der Theorie. Der Kolben mit dem ausgewaschenen Rückstand wurde direkt in einem CO_2-Exsikkator an's Hochvakuum geschlossen ($^1/_{1000}$ mm Hg). Der so getrocknete Rückstand wog 0,74 g = 76 % der Theorie.

Die Analyse des in Petroläther ausgefällten Nitrons ergab den richtigen N-Wert:

0,1203 g Subst.: 8,50 ccm N_2; bei 10° und 731 mm,
gefunden: N = 8,20 %; berechnet: N = 8,09 %.

Der unlösliche Rückstand erwies sich dagegen bei der Verbrennung als uneinheitlich:

0,1493 g Subst.: 0,3138 g CO_2; 0,0562 g H_2O;
0,1185 g „ : 0,2613 g „ 0,0674 g „ ;
0,1191 g „ : 7,50 ccm N_2 bei 10° und 752 mm;
0,1438 g „ : 10,7 ccm „ „ 10° „ 731 mm;

gef.: C = 57,34 %; H = 4,21 %; N = 7,52 %; O = 30,93 %;
C = 60,16 %; H = 6,37 %; N = 8,63 %; O = 24,84 %;
ber. C = 76,26 %; H = 6,40 %; N = 8,09 %; O = 9,25 %.

V. Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen des Nitrons der Guttapercha.

a) in Benzol.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen wurden ausgeführt mit einem Beckmann-Apparat mit elektromagnetischem Rührer aus Platin (1—2 Hub pro Sekunde) und einem in $^1/_{100}$° eingeteilten Beckmann-Thermometer (mit Lupe $^1/_{1000}$° schätzbar). Als Abschluß dienten gute Gummistopfen, die längere Zeit mit Benzoldampf gesättigt waren. Die Substanz wurde unter N_2 direkt aus einem 8 cm langen Glasröhrchen

mit angeschmolzenem Fuß und eingeschliffenem Glasstopfen durch den 7 cm langen Tubus eingefüllt. Der mit einem Verbrennungsschlitten gut getrocknete Bombenstickstoff wurde durch ein enges Glasrohr jeweils mindestens 30 Sekunden bis 1 Minute lang eingeleitet.

Als Lösungsmittel gelangte Benzol (Kahlbaum DAB6 für Molekulargewichtsbestimmungen) zur Verwendung, das noch dreimal ausgefroren und direkt über Natrium unter Stickstoff in das Mol-Gefäß destilliert wurde. Wasser und Eis dienten zur Kühlung. Der Raum, in dem die Bestimmungen ausgeführt wurden, mußte möglichst temperaturkonstant gehalten werden.

Bei jeder einzelnen Bestimmung des Gefrierpunktes wurden der tiefste und höchste Stand des Thermometers, sowie die Zeiten notiert. Die ersten Werte wurden wegen der noch zu großen Unterkühlung verworfen. Diese war zwischen 20 und 50, höchstens 100 Tausendstel Grad zu halten, was leicht gelang, wenn man zwischen den einzelnen Bestimmungen nur bis fast zum Verschwinden der letzten Kristalle auftaute und möglichst gleichbleibende Zeiten einhielt. Zwischen je 3—5 Bestimmungen wurde erneut Stickstoff 30 Sekunden bis 1 Minute lang eingeleitet, wodurch die Konstanz nicht beeinflußt wurde (höchstens Schwankungen von ^{3}—$^{5}/_{1000}$ Grad!).

Als Beispiel sei eine Bestimmung ausführlich wiedergegeben.

Versuch 1.

Benzol-Leereinstellung: Einwage: 10,770 g;
nach eintägigem Stehen:
(T: Stand des Thermometers; die Zahlen in Klammern bedeuten die Unterkühlung in Tausendstel Grad).
T: 4,127 (57); 4,127 (57); 4,129 (51); 4,131 (76); 4,129 (39);
neu Stickstoff eingeleitet:
4,129 (44); 4,127 (84); 4,129 (69); 4,129 (33);
3 Stunden in Eis stehen lassen und neu N_2 eingeleitet:
4,130 (28); 4,130 (17).
Mittelwert: 4,129.

Es wurden 2 Einwagen eines nach IV a hergestellten Nitrons gemacht.

Einwage I: 0,1120 g Nitron (1,04 %)

30 Min. bei ca. 20° C gerührt:

T_1: 4,105 (62); 4,103 (21); 4,101 (23); 4,103 (23);

neu N_2 eingeleitet:

4,102 (22); 4,103 (23); 4,103 (21); 4,104 (22).

Mittelwert: 4,103.

Δt: 0,026°; **Molekulargewicht: (2040)** (noch assoziiert!)

Einwage I u. II: 0,2240 g Nitron (2,08 %)

15 Min. bei 24° C gerührt:

T_2: 4,078 (33); 4,076 (21); 4,077 (14); 4,077 (11);

am nächsten Tage, neu N_2 eingeleitet:

4,078 (35); 4,079 (3); 4,076 (19); 4,077 (23).

Mittelwert: 4,077.

Δt: 0,052°; **Molekulargewicht: 2040.**

Einwage I u. II u. III: 0,3085 g Nitron (2,865 %)

20 Min. bei 24° C gerührt:

T: 4,078 (14); 4,083 (101); 4,083 (29); 4,084 (17);

Mittelwert: 4,083. (Die neu eingebrachte Substanz war noch nicht molekulardispers gelöst, sondern noch assoziiert!)

am nächsten Tage:

T_3 4,059 (43); 4,058 (27); 4,057 (23);

neu N_2 eingeleitet:

4,058 (24); 4,058 (20); 4,059 (31).

Mittelwert: 4,058.

Δt: 0,071°; **Molekulargewicht: 2060.**

Um die Konstanz der Benzol-Leereinstellung auch über mehrere Tage zu prüfen, wurde bei der zweiten Versuchsreihe der Gefrierpunkt des reinen Benzols nach einem und vier Tagen gemessen.

Versuch 2.

Benzol-Leereinstellung: Einwage: 14,990 g;

nach eintägigem Stehen:

T: 2,589 (12); 2,588 (16); 2,590 (25); 2,591 (27); 2,590 (14);

nach weiteren 3 Tagen:
2,587 (16); 2,586 (**8**); 2,586 (24); 2,587 (27); 2,587 (57).

Mittelwert: 2,588.

Es wurden vier Einwagen eines nach IV a dargestellten Nitrons im Laufe von 8 Tagen gemacht. Hierbei zeigte sich, wie die folgende Tabelle belegt, daß bei geringeren Konzentrationen (bis 1 %) für das Molekulargewicht Werte um 1050 herum auftraten, also ca. halb so groß wie diejenigen von 2 % an aufwärts (2080). Es dürfte sich hier also um ein beständiges Doppelmolekül handeln, das auch in den verdünnten Lösungen gleich nach dem Auflösen auftritt, dann aber je nach der Temperatur und Konzentration nach einiger Zeit (bis zu 4 Stunden und mehr) in das Einzelmolekül zerfällt. Die diesem entsprechenden Werte blieben auch nach 5 Tagen noch konstant.

Gesamt-Einwage g	Konzentration %	Zeit nach jeder Zugabe	Raumtemp.	Gesamtzeit	T:	Δt	M:
0,0555	0,370	30 m	18°		2,570	18	1050
		18 h		18 h	2,572	16	1180
0,1145	0,765	15 m	17°	20 h	2,570	18	(2080)
		4 h		24 h	2,564	22	(1770)
		24 h		44 h	2,552	36	1080
		48 h		68 h	2,552	36	1080
0,1341	0,896	30 m	15°	69 h	2,552	36	(1270)
		4 h	18°	73 h	2,545	43	1060
		18 h	15°	91 h	2,546	42	1085
0,1531	1,022	52 h	14°	145 h	2,528	60	870
		72 h	13°	165 h	2,530	58	900
		100 h	17°	193 h	2,532	56	930

Ein Versuch mit einem nach IV b dargestellten Nitron ergab dieselben Werte:

Versuch 3.

Benzol-Leereinstellung: Einwage: 12,136 g; T: 5,054;

0,0622 g	0,512 %	30 m	24 °		5,028	26	1005
0,2899 g	2,386 %	3 h	24 °	5 h	4,992	62	1965

Versuch 4. (Nitron IVa).

1,350 %	20 m 15 ° 20 m 40 ° [1]			46	1500
	18 h 14 °	18 h		44	1565
1,507 %	20 m 14 ° 15 m 40 ° 105 m 14 °	24 h		49	1570
	20 h 13 °	42 h		56	1370
3,410 %	10 m 13 ° 80 m 35 ° 80 m 13 °	47 h		83	2100
	456 h	21 Tage		108	(1610)

(m: Minuten; h: Stunden; M: Molekulargewicht.)

Versuch 5. (Nitron IVa).

Konzentration %	Zeit nach jeder Zugabe	Raum-temp.	Δt	M:
1,206	1 h	22 °	30	(2050)
	20 h (2 h eingefroren)	18 °	60	1020
	23 h	18 °	60	1020
2,240	22 h	22 °	55	2080

Versuch 6. (Nitron IVa).

1,140	1 h	16 °	48	(1210)
	24 h	15 °	56	1035
1,907	24 h	16 °	46	2060
3,100	5 h (2,9 u. 14 Tage)		78	2025(±8%)

Dieser Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen in einer Atmosphäre von gereinigter Kohlensäure ausgeführt.

[1]) Die Temperatur von 40 ° wurde mit einem Fön-Apparat erzeugt.

Hierbei zeigte sich, daß die Gasatmosphäre einen erheblichen Einfluß auf die Gefrierpunkts-Einstellung haben kann. Eine genügende Konstanz des Gefrierpunktes ($^{+}$ 0,010°) konnte nur erreicht werden, wenn die Temperatur der Gefrierlösung (T) während des Neueinleitens von CO_2 jeweils auf 4,0 bis 4,4° stieg. War T höher oder tiefer, so lagen die Werte des Gefrierpunktes auch höher bzw. zu tief.

Nach einer Ablesung blieb die Lösung versehentlich in Eis stehen, wobei fast das ganze Benzol ausgefroren und T auf 1,54° gesunken war. Bei dieser Temperatur wurde neu CO_2 eingeleitet. Der nach dem Auftauen bestimmte Gefrierpunkt lag 0,100° höher als zuvor! Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich, wenn man bedenkt, daß fast das ganze Benzol ausgefroren war. Dadurch wurde vorher gelöste Kohlensäure frei, die beim Neueinleiten von CO_2 bei der tiefen Temperatur entweichen konnte. Die Lösung enthielt also jetzt nach dem Auftauen bedeutend weniger Kohlendioxyd, wodurch sich das plötzliche Ansteigen des Gefrierpunktes erklärt.

V. Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung des Nitrons der Guttapercha

b) in Nitrobenzol (Gefrierpunkts-Konstante: 6,9).

Nitrobenzol von Merck (hell, D. Ap. V 4) wurde fraktioniert destilliert und die mittlere ganz schwach gelbgrünstichige Fraktion (Kp.: 209,2—209,3°) dreimal ausgefroren. Die Ausführung der Bestimmung geschah genau in derselben Weise wie unter V a.

Nitrobenzol-Leereinstellung: Einwage: 16,50 g;
5 Min. N_2 eingeleitet und nach eintägigem Stehen:
T: 2,733 (263); 2,733 (443); 2,731 (330); 2,738 (136);
neu N_2 eingeleitet: 2,733 (218); 2,733 (321);
Mittelwert: **2,733.**

Die Unterkühlung (Zahlen in Klammern) war größer als in Benzol und nicht so gleichmäßig zu erhalten.

Einwage I: 0,1540 g Nitron IVa (**0,935 %**)
nach 2-stündigem Rühren bei 23° C:
T_1: 2,671 (600); 2,662 (192); 2,662 (658); 2,667 (546);
neu N_2 eingeleitet: 2,667 (71); 2,667 (124).
Mittelwert: **2,667.**
Δt: 0,066°; **Molekulargewicht: 980.**

Einwage I u. II: 0,3426 g **(2,076 %)**
nach 2-stündigem Rühren bei 23° C:
T_{2a}: 2,611 (528); neu N_2: 2,607 (57); 2,608 (136);
Mittelwert: **2,608;** Δt: 0,125°; **M: 1140;**
am nächsten Tage:
T_{2b}: 2,586 (423); neu N_2: 2,586 (143); 2,586 (63);
Mittelwert: **2,586;** Δt: 0,147°; **M: 970;**
Mittelwert aus T_{2a} u. T_{2b} für **M: 1060.**

Einwage I u. II u. III: 0,5199 g (3,15 %)
nach 2-stündigem Rühren bei 22° C:
T_3: 2,523 (117); 2,523 (523); 2,525 (450);
neu N_2 eingeleitet: 2,523 (75); 2,520 (500);
Mittelwert: **2,526.**
Δt: 0,207°; **Molekulargewicht 1050.**

Das Nitrobenzol erwies sich also als noch stärker desaggregierend als Benzol, da noch bei einer Konzentration von 3,15 % das Einzelmolekül auftrat.

Lebenslauf.

Am 8. April 1902 wurde ich, Heinrich Brunswig, als Sohn des Kaufmannes Carl Brunswig und seiner Ehefrau Anni, geb. Lühring, zu Neumünster in Holstein geboren. Von Michaelis 1908 bis Michaelis 1920 besuchte ich in Hamburg die Oberrealschule auf der Uhlenhorst und bestand hier die Reifeprüfung. Von 1920 bis 1925, 10 Semester, studierte ich Chemie in Hamburg, wo ich auch die beiden Verbandsexamina 1923 und 1924 ablegte. Nach kurzer kaufmännischer Tätigkeit als Leiter der Propaganda-Abteilung des väterlichen Geschäftes nahm ich in Erlangen von 1926 bis 1929 das Studium der Chemie wieder auf. Ich bin evangelisch und hamburgischer Staatsangehöriger.